Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Farbstoffen

Die Beziehungen

zwischen

Dye

Farbe und Konstitution bei Farbstoffen

dyestuffs

von

Dr. G. Georgievics
Professor
an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

Zürich 1921
Druck und Verlag von Schulthess & Co.

Vorwort

In den Lehrbüchern der Farbenchemie und zum Teil auch in der Originalliteratur der Farbstoffe sind bekanntlich die Farbstofftheorien und das Tatsachenmaterial, aus dem diese aufgebaut worden sind, derartig verbunden, daß ein gesondertes Studium des rein Theoretischen, der so wichtigen und interessanten *Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution* schwer durchführbar erscheint.

Eine zusammenfassende Behandlung und kritische Besprechung dieses Teils der Farbenchemie dürfte daher vielen Fachgenossen nicht unwillkommen sein, um so mehr, als hierin in der letzten Zeit recht erhebliche Wandlungen stattgefunden haben und noch immer stattfinden. Neben einigen schon früher bekannt gewesenen, aber nicht genügend beachteten Tatsachen, sind es namentlich die Resultate neuer spektroskopischer Untersuchungen, die zu einer Revision der bisherigen Anschauungen auf diesem Gebiete nötigen.

Diese Umstände waren es, die den Unterzeichneten veranlaßt haben, die vorliegende Schrift zu verfassen, in welcher aber auch Farberscheinungen von Stoffen berücksichtigt worden sind, die nicht zu den Farbstoffen gehören.

Prag, Deutsche Technische Hochschule.

G. Georgievics.

Inhalsverzeichnis.

I. Einleitung.

Der Unterschied zwischen farblosen und farbigen[1] Stoffen wird gewöhnlich so gekennzeichnet, daß man sagt, ein Stoff erscheine uns dann farbig, wenn er einen Teil des Lichts, das ihn bestrahlt, absorbiert. Durch die Untersuchungen von *W. N. Hartley* weiß man aber seit etwa vierzig Jahren, daß auch Stoffe, die uns farblos erscheinen, Lichtstrahlen absorbieren, allerdings nur solche Strahlen, die im Ultraviolett oder Ultrarot liegen und daher von unserem Auge nicht wahrgenommen werden. Als farbige Stoffe sind daher streng genommen nur jene zu bezeichnen, welche *sichtbare* Strahlen absorbieren. Ein scharfer Unterschied zwischen farbigen und farblosen Stoffen besteht aber nicht, da ein farbloser Stoff, der nur Ultrastrahlen absorbiert, durch allmähliche Änderung seiner Zusammensetzung in einen solchen verwandelt werden kann, dessen Lichtabsorption in den sichtbaren Teil des Spektrums zu liegen kommt, ohne daß ein scharfer Übergang zu bemerken wäre. Durch ein solches Vorrücken der Lichtabsorption, durch eine Verschiebung des Spektrums gegen Rot, wie man zu sagen pflegt, tritt dasselbe aus dem Ultraviolett zunächst in das unserem Auge wahrnehmbare Violett und es wird uns dann der betreffende Stoff grünlichgelb, d.i. in der Komplementärfarbe des Violett erscheinen. Grünlichgelb ist demnach die primitivste Farbe. Durch weitere

[1] Es ist nicht korrekt, wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, Stoffe, die eine Eigenfarbe besitzen, als gefärbt bezeichnet, da sie ja nicht etwa durch Aufbringen eines Farbstoffs «gefärbt» worden sind.

Einführung von Substituenten in das Molekül dieses Stoffes kann seine Farbe verstärkt werden, wobei sie meist auch allmählich nach Rot, Blau bis Grün verschoben wird. Diese Farbenänderung, welche praktisch nie zum Verschwinden der Farbe führt, soll im folgenden als *positive Farbänderung* bezeichnet werden. Eine *negative* Farbänderung wird demnach jene sein, bei welcher die Farbe eines Stoffes von Grün gegen Blau, Rot, Gelb, ja bis zur Farblosigkeit verändert wird. Zufolge dieser Art der Farbenbezeichnung ist z. B. Gelb eine negativere Farbe als Rot; Grün ist positiver als Blau, Rot oder Gelb [1]. Eine positive Farbänderung pflegt man auch nach einem Vorschlage von *Schütze* (s. Fußnote) als *bathochrome*, eine negative als *hypsochrome* Änderung zu bezeichnen. — *R. Nietzki* [2] hatte als Regel, welche in erster Linie für Azofarbstoffe Geltung haben sollte, ausgesprochen, daß die einfachsten Farbstoffe eine gelbe Farbe besitzen und daß mit zunehmendem Molekulargewicht eine allmählich fortschreitende positive Farbänderung stattfindet. Diese Regel, welche auch als *Schütze*sche Regel bezeichnet wird, besitzt aber, wie *Schütze* (l. c.) gezeigt hat, eine sehr beschränkte Geltung. Sie gilt eigentlich nur in homologen Reihen, da von allen Gruppen, die bei Farbstoffen in Betracht kommen, nur Kohlenwasserstoffradikale in allen Fällen positive Farbänderungen bewirken [3], und selbst bei diesen kann eine

---

[1] Die der Akustik entnommene und bisher allgemein übliche Bezeichnung einer positiven Farbänderung als Farbvertiefung und einer negativen als Farbaufhellung (*Schütze,* Zeitschr. f. phys. Chem. *9,* 109) ist irreführend, da man in der Färberei und auch im gewöhnlichen Leben mit diesen Worten nicht die qualitative Änderung einer Farbe, sondern einen Intensitätswechsel derselben zu bezeichnen pflegt.

[2] Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbefleißes *58,* 231 (1879).

[3] Über eine auffallende (vielleicht nur scheinbare) Ausnahme wird später im Abschnitt «Allgemeines über die Abhängigkeit der Farbe von einzelnen Gruppen» berichtet werden.

strenge Parallelität zwischen Farbänderung und Vergrößerung des Molekulargewichts nur in vereinzelten Fällen beobachtet werden.

Die Farbenchemie kennt aber noch eine zweite Art der Farbänderung, einen plötzlichen qualitativen oder quantitativen Farbwechsel, einen «Farbenumschlag», wie man meist zu sagen pflegt. Diese Farbenänderungen, welche die theoretische Farbenchemie am meisten interessieren, sollen zum Unterschied von der früher besprochenen als *Farbänderungen zweiter Art* bezeichnet werden. Beispiele hiefür sind folgende: Das farblose Phenolphtalein wird durch alkalisch wirkende Agenzien sofort in Violettrot verwandelt; die Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe, welche farblos sind, werden durch Säuren in die (äußerst farbstarken) Farbstoffe verwandelt; das ledergelbe Alizarin färbt sich in Berührung mit Alkalien violett, usw. In allen diesen (und vielen anderen) Fällen wird der Farbenumschlag durch *Salzbildung* bewirkt. Ein anderes Mittel zur Erzeugung eines solchen ist die *Reduktion,* die fast ausnahmslos negative Farbänderungen bewirkt. Durch starke Reduktionsmittel können wohl alle farbigen organischen Stoffe in farblose Verbindungen überführt werden. Bei vielen Farbstoffen gelingt dies besonders leicht und sie werden hiebei in farblose Stoffe, sog. «Leukoverbindungen» verwandelt, die man durch Oxydation wieder leicht in die Farbstoffe überführen kann[1]. In neuerer Zeit hat man aber auch Farbstoffe kennen gelernt, die sich zwar analog verhalten, deren Reduktionsprodukte aber nicht farblos sind (viele Küpenfarbstoffe der Antrachinonreihe). Für diese ist demnach die Bezeichnung als Leukoverbindung nicht passend.

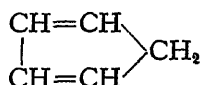
---

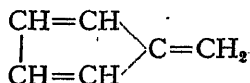
[1] Bei manchen Farbstoffen (Azofarbstoffe) wird durch Reduktion nicht nur Entfärbung, sondern auch Spaltung bewirkt. In diesen Fällen kann natürlich der ursprüngliche Farbstoff durch Oxydation des farblosen Reduktionsproduktes nicht mehr erhalten werden.

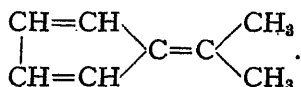
Während wir bei den Farbänderungen 1. Art nur sagen konnten, daß durch Vergrößerung des Molekulargewichtes allmählich Farbigkeit auftritt und in weiterer Folge eine allmähliche positive Farbänderung auftritt, ist man bei Farbänderungen 2. Art genötigt, eine erhebliche konstitutionelle Änderung in dem Moleküle des betreffenden Stoffes anzunehmen. Unsere Konstitutionsformeln sollen ja ein möglichst getreues Bild der Eigenschaften und des Verhaltens der Stoffe geben, und es würde dieser Forderung nicht entsprochen werden, wenn wir etwa dem farblosen Phenolphtalein dieselbe Konstitutionsformel geben würden, wie seiner dunkelroten Form. Über die Art, wie solche starke Farbänderungen gedeutet und in den Formeln zum Ausdrucke gebracht werden sollen, ist man aber, wie später gezeigt werden wird, auch heute noch nicht einig. Als maßgebend für die Beurteilung dieser Verhältnisse gilt gegenwärtig die Untersuchung der Absorptionsspektren, und es gilt der Satz, daß *Stoffe, deren Absorptionskurven erheblich verschieden sind, auch eine erheblich verschiedene Konstitution besitzen müssen.* Die Gestalt der Absorptionskurven wird demnach auch die Entscheidung darüber ermöglichen, ob eine Farbenänderung der 1. oder der 2. Art stattgefunden hat, wobei allerdings eine scharfe Grenze nicht zu ziehen sein wird und auch sicher nicht vorhanden ist. Denn auch bei Farbänderungen 1. Art wird man wohl nur in vereinzelten Fällen annehmen dürfen, daß der Zustand des betreffenden Stoffes im wesentlichen der gleiche geblieben ist und daß hauptsächlich nur eine Vergrößerung des Molekulargewichtes stattgefunden hat.

II. Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei Kohlenwasserstoffen.

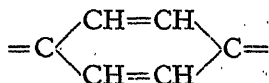
Früher glaubte man, daß nur solche organische Verbindungen farbig wären, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten; es galt als Regel, daß Kohlenwasserstoffe farblos sein müßten. Diese Regel ist durch die Entdeckung von mehreren farbigen Kohlenwasserstoffen unhaltbar geworden. Der vielleicht lehrreichste Fall dieser Art ist von *Thiele* mitgeteilt worden. Er fand, daß Cyclopentadien:

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix} \rangle CH_2$$

eine Beweglichkeit der Methylenwasserstoffe (Wasserstoffe der CH_2 Gruppe) besitzt, wie sie sonst wohl bei Ketonen, nicht aber bei Kohlenwasserstoffen zu treffen ist. Der genannte Kohlenwasserstoff reagiert mit Diazoverbindungen, was bei anderen Kohlenwasserstoffen nicht der Fall ist, und er gibt mit Aldehyden und Ketonen orange bis blutrote Kohlenwasserstoffe, die sich vom (noch nicht analysierten) «*Fulven*», wie *Thiele* den Kohlenwasserstoff

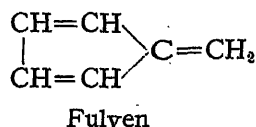
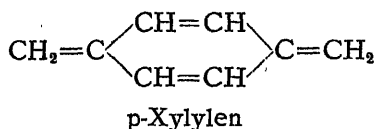
$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix} \rangle C{=}CH_2$$

nennt, ableiten. Mit Aceton z. B. entsteht Dimethylfulven:

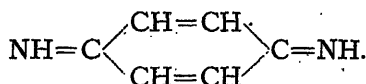
$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix} \rangle C{=}C \langle \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} .$$

Aus der Existenz der Fulvene ergibt sich zunächst, daß farbige organische Verbindungen nicht unbedingt kompliziert zusammengesetzt sein müssen, wie man früher annahm. Vergleichen wir weiters Fulven mit Benzol, so erkennen wir, daß sie isomer sind und auch die gleiche Anzahl von Doppel-

bindungen besitzen. Nur die Anordnung derselben ist verschieden und man könnte glauben, daß dieser Umstand die Verschiedenheit in der Farbe — Fulven ist gelb, Benzol ist farblos — bedinge. Die chinoide Form des Benzolkerns:

$$=C\begin{matrix}\diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C=$$

dagegen ist dem Fulven analog gebaut und tatsächlich sind auch p-Xylylen und Fulven

$$CH_2=C\begin{matrix}\diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C=CH_2 \qquad \begin{matrix}CH=CH \diagdown \\ | \\ CH=CH \diagup\end{matrix}C=CH_2$$

p-Xylylen — Fulven

sehr ähnlich und beide geben auch beim Ersatz der Wasserstoffe der Methylengruppen durch Phenyle rote Verbindungen. Daß aber die Anordnung der Doppelbindungen nicht allein entscheidend für das Auftreten von Farbigkeit ist, ergibt sich aus der Farblosigkeit des Chinondiimids

$$NH=C\begin{matrix}\diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C=NH.$$

Schließlich weiß man, daß Farbigkeit auch durch Atomgruppen bedingt werden kann, die nicht in ringförmiger Bindung stehen; so ist zum Beispiel *Diphenylhexatrien* $C_6H_5—CH=CH—CH=CH—CH=CH—C_6H_5$ gelb.

Aus alledem können wir nur den Schluß ziehen, daß Farbigkeit mit dem Vorhandensein von Doppelbindungen verknüpft ist, was auch schon daraus gefolgert werden kann, daß alle organischen farbigen Stoffe durch Reduktion (Lösung von Doppelbindungen) entfärbt werden. Dies zeigt sich übrigens schon beim Benzol; denn dieses zeigt im Ultraviolett selektive Absorption, während sein Reduktionsprodukt, das Hexahydrobenzol, nur im äußersten Ultraviolett allgemein absorbierend wirkt. Andererseits kann aber, in vereinzelten

Fällen, die Farbigkeit durch Reduktion auch gefördert werden, denn Chinhydron (die Verbindung von 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. Hydrochinon) ist farbstärker als Chinon; die Chinoxaline sind im allgemeinen farblos, die Hydrochinoxaline dagegen sind farbig. — Schließlich hat sich auch ergeben, daß Verbindungen, welche die Gruppe $-C \equiv CH$ enthalten, entgegen der Erwartung, das Licht weniger stark absorbieren, als jene, welche die Gruppe $-CH=CH_2$ enthalten.

Dies alles führt zu dem für die Farbenchemie sehr wichtigen Schlusse, daß für die Farbigkeit organischer Verbindungen ihr Sättigungsgrad entscheidend ist.

Führt man in farbige Kohlenwasserstoffe Sulfogruppen ein, dann werden sie wasserlöslich und erhalten den Charakter von Farbstoffen (*Noelting* und *Lutz*), die allerdings als solche nicht verwendbar wären, weil sie zu farbschwach sind. Bei wirklichen Farbstoffen sind aber die Verhältnisse viel komplizierter. Viele derselben leiten sich von farblosen Kohlenwasserstoffen ab; andere wieder von solchen Atomkomplexen, die Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten. Ihre Farbigkeit wird aber in den meisten Fällen erst durch substituierende Gruppen hervorgerufen, oder durch diese erst zur vollen Entwicklung gebracht.

III. Allgemeines über die Abhängigkeit der Farbe von einzelnen Gruppen und Substituenten.

Die Erforschung der Beziehungen, welche zwischen der Farbe eines Farbstoffs und den einzelnen Gruppen, die er enthält, bestehen, bildet den wesentlichsten Inhalt der theoretischen Farbenchemie. Und es ist wohl leicht einzusehen, daß die Kenntnis dieser Beziehungen auch für den praktischen Farbenchemiker von großem Werte ist. Schon bei einfachen

Verbindungen, die uns farblos erscheinen und nur im Ultraviolett Lichtstrahlen absorbieren, erkennt man, daß die einzelnen Substituenten optisch in recht verschiedener Weise wirken. Bei Benzol, das im Ultraviolett selektiv absorbiert, bewirkt der Eintritt von solchen Substituenten, die man als indifferent und gesättigt betrachtet, wie CH_3 und Cl[1], eine nur geringe Änderung des Absorptionsspektrums, während die Einführung von ungesättigten Gruppen, wie NH_2 oder OH u. a. eine völlige Änderung der Absorptionskurve zur Folge hat[2]. Es treten hiebei häufig neue Bänder auf und die Absorption wird gegen Rot verschoben: Das Substitutionsprodukt nähert sich der sichtbaren Farbigkeit. Auch bei Farbstoffen und Verbindungen, welche denselben nahestehen, bewirkt die Substitution in manchen Fällen eine nur mäßige Verstärkung der Farbe, die meist (aber nicht immer!) mit einer allmählich fortschreitenden positiven Farbänderung verbunden ist; während in anderen Fällen dieselben Erscheinungen, aber auffallend stärker, zu beobachten sind. Schließlich sind aber auch einzelne Fälle[3] bekannt, wo die Substitution zu einer Abschwächung der Farbigkeit führt. — Als erste und am leichtesten zu erkennende Ursache solcher Farbänderungen erscheint, wie schon in der Einleitung gesagt worden ist, die Vergrößerung des Molekulargewichts. Man erblickt hierin die Ursache jener positiven Farbänderungen, die man bei Einführung von Kohlenwasserstoffresten und beim Ersatz von Benzolkernen durch Naphtalinkerne so häufig beobachten kann; Beispiele:

Der Azofarbstoff aus: Anilin und R-Säure[4] (Ponceau 2 G) ist gelbrot,

---

[1] Für Cl ist diese Annahme wohl nicht ganz zutreffend.

[2] Bezüglich näherer Details siehe *H. Ley*, «Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen» und *Kayser*, «Handbuch der Spektroskopie».

[3] Siehe Nitrophenole.

[4] β-Naphtol 3.6-Disulfosäure.

der Azofarbstoff aus: Xylidin und R-Säure (Ponceau 2 R) ist scharlachrot,
» » » α-Naphtylamin und R-Säure (Echtrot B) ist bläulichrot.

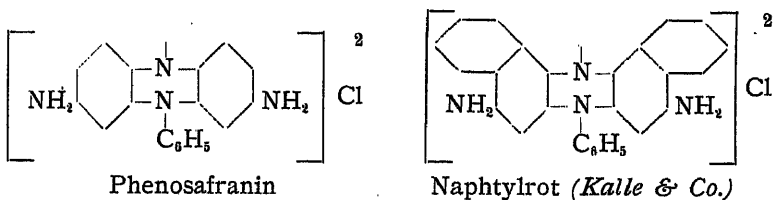
Kristallviolett ist blauviolett; ersetzt man in demselben einen Benzolkern durch einen Naphtalinkern, so erhält man einen blauen und durch Ersatz von 2 oder 3 Benzolkernen durch Naphtalinkerne grünstichigblaue Farbstoffe[1].

Dagegen steht der folgende Fall (und es gibt deren mehrere) durchaus nicht im Einklange mit der *Nietzki-Schütze*schen Regel:

[NH_2 — N — N — NH_2 ; C_6H_5] Cl[2]

Phenosafranin

[NH_2 — N — N — NH_2 ; C_6H_5] Cl[2]

Naphtylrot *(Kalle & Co.)*

Diese zwei Farbstoffe, die man als ganz analog konstituiert auffaßt, sind nämlich beide rot, trotzdem der eine zwei Naphtalinkerne (statt zwei Benzolkernen) enthält und daher ein viel höheres Molekulargewicht besitzt, als der andere! Eine Erklärung dieser auffallenden Erscheinung ist bisher noch nicht versucht worden.

Auch bei Substitutionen von Farbstoffen durch Halogene und selbst durch Nitrogruppen hat man in speziellen Fällen ein analoges Verhalten, eine additive Wirkung feststellen können. So hat *G. Krüß* gefunden, daß die Einführung eines jeden Bromatoms in das Molekül des Fluoresceins sein Absorptionsspektrum um den gleichen Betrag von Wellenlängen gegen Rot verschiebt. Die analoge Erscheinung hat *Stobbe*[3] bei sukzessiver Einführung von Phenylgruppen in Fulgide

---

[1] *Noelting*, Ber. *37*, S. 1919.
[2] Bezüglich dieser Formeln sei auf das Kapitel «Neuere Ansichten über die Konstitution ...» verwiesen.
[3] Ann. Chem. *349*, 364.

beobachtet. Und schließlich haben selbst die optisch wirksamsten Hydroxylgruppen und Aminogruppen in allerdings nur vereinzelten Fällen eine nur geringe Wirkung als Farbentwickler, die nicht größer wie jene von Alkylen ist (z. B. OH im Paraoxymalachitgrün). In allen diesen Fällen — wir hatten sie früher als Farbänderungen 1. Art bezeichnet — wird die Vergrößerung des Molekulargewichtes als die Ursache der Farbentwicklung angesehen.

Man stellt sich vor, daß die Vergrößerung des Molekulargewichtes eine Verlangsamung der im Moleküle schon vorhandenen Schwingungen bewirkt, wodurch die Absorption aus dem ultravioletten in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben wird. — Der Einfluß dieses Faktors ist aber manchmal, namentlich bei Phenyl- und Naphtylgruppen, auffallend gering und es muß besonders betont werden, daß in manchen Fällen auch sehr starke Erhöhungen des Molekulargewichtes nicht imstande sind, einer Verbindung Farbigkeit zu verleihen, selbst wenn diese zu jenen gehört, die im Ultraviolett selektiv absorbieren. So besitzt z. B. o-Nitrophenol eine gelbe Farbe, während das Tribrommetadinitrophenol, trotz seines etwa dreimal so großen Molekulargewichtes, farblos ist. Konstitutionelle Momente spielen hier jedenfalls eine entscheidende Rolle, und es dürfte der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Farbigkeit doch nicht so einfach sein, wie man heute noch annimmt.

Vergleicht man miteinander alle Gruppen und Elemente, die als Substituenten bei Farbstoffen in Betracht kommen, in Bezug auf ihre optische Wirkung, so erkennt man, daß sie in 3 Klassen geteilt werden können: 1. Klasse: Amino- und Hydroxylgruppen, 2. Klasse: Kohlenwasserstoffradikale (Alkyle, Phenyl- und Naphtylgruppen), 3. Klasse: alle anderen Substituenten. Die erste Klasse enthält die «auxochromen» Gruppen (s. w. u.), welche befähigt sind, die größten Farbänderungen zu bewirken. Die Gruppen der 2. Klasse haben, wenn sie als Kernsubstituenten auftreten, die geringste Wir-

kung, die zum Unterschied von allen übrigen Substituenten der Klassen 1 und 3 bei Farbstoffen *ausnahmslos* als eine (meist geringe) *positive* Farbänderung in Erscheinung tritt. Daß sich aber auch diese Gruppen von den anderen *prinzipiell nicht* unterscheiden, kann man aus einer sehr wichtigen Beobachtung von *Pfeiffer*[1] entnehmen, derzufolge *Methylgruppen als Substituenten in Chinhydronen in der chinoiden Komponente negative Farbänderungen* bewirken. Die Substituenten der Klasse 3 endlich stehen in der Mitte zwischen jenen der Klassen 1 und 2, denn ihre optische Wirkung kann (bei Farbstoffen) nie so groß werden, wie jene der auxochromen Gruppen, und andererseits können sie, zum Unterschied von Klasse 2, sowohl positive wie negative Farbänderungen hervorrufen. — Man darf weiter den Satz aussprechen, daß die optische Wirkung von Klasse 1 und 3 nur dem Grade nach verschieden sein könnte, während die Gruppen der Klasse 2 von allen anderen Substituenten insofern verschieden erscheinen, als sie — wenigstens bei Farbstoffen — immer nur positive Farbänderungen zu erzeugen imstande sind. Es ist aber möglich und sogar wahrscheinlich, daß in manchen Fällen die Substituenten aller 3 Klassen in gleicher Weise und nur dem Grade nach verschieden wirken.

Zu dieser, nur im Interesse der Übersichtlichkeit gegebenen Einteilung und Besprechung der Substituenten muß aber bemerkt werden, daß sie auf einer recht unsicheren Grundlage ruht und daß namentlich die Annahme einer nur graduellen Verschiedenheit zwischen Klassen 1 und 3 hinsichtlich ihrer optischen Wirksankeit zweifelhaft ist, da nur die Substituenten der Klasse 1 imstande sind, Farbänderungen 2. Art zu bewirken[2]. Sollte sich die Richtigkeit dieser Annahme ergeben,

[1] Ann. Chem. *412* (1916), S. 260.

[2] Dieser Satz gilt nur für Farbstoffe. Die später zu besprechenden Halochromieerscheinungen und die Salzbildung bei manchen Nitrokohlenwasserstoffen zeigen aber, daß derselbekeine allgemeine Gültigkeit besitzt.

dann wäre natürlich auch die prinzipielle Gleichheit der Farbänderungen 1. und 2. Art erwiesen.

Das reiche Tatsachenmaterial, über welches die Farbenchemie verfügt, macht es in vielen Fällen möglich, daß man den Einfluß, den eine Gruppe in dem Moleküle eines Farbstoffes auf Farbe und Färbeeigenschaften ausübt, ziemlich sicher voraussagen kann. Es kommt aber hiebei nicht nur auf die Natur der substituierenden Gruppe, sondern auch aut ihre Stellungen an, wie in einem nächsten Kapitel gezeigt werden wird.

Als substituierende Gruppen kommen praktisch in Betracht: NH_2, OH, OCH_3, SO_3H, NO_2, NO, COOH, Alkyl- und Alphylgruppen und Halogene. Die Einführung solcher Gruppen in aromatische Kerne erzeugt aber bekanntlich nicht immer Farbe und Färbevermögen; *es kommt hier auch die Natur des betreffenden Stammkörpers als entscheidender Faktor ins Spiel. O. N. Witt*[1] war der erste, der die hier herrschenden Verhältnisse in ihren wesentlichen Grundzügen erfaßt hatte, und von ihm stammen die Bezeichnungen: *Chromogene, chromophore* Gruppen, *auxochrome* Gruppen, welche in der Farbenchemie so häufig angewendet werden und daher speziell besprochen werden müssen.

IV. Chromogene, chromophore und auxochrome Gruppen.

Chromogene werden jene Verbindungen genannt, aus welchen Farbstoffe entstehen können. Sie verdanken diese Fähigkeit gewissen Gruppen ihres Moleküls, welche man *chromophore* Gruppen nennt, und sie werden zu wirklichen Farbstoffen, wenn man in ihr Molekül Amido- oder Hydroxyl-

[1] Ber. *9,* 522; *21,* 325.

gruppen einführt. Diese Gruppen (NH_2 und OH), welche in der Farbenchemie eine ganz besondere Rolle spielen, nennt *Witt auxochrome* Gruppen. Sie bewirken einerseits eine erhebliche Vermehrung der Farbintensität oder eine meist bedeutende positive (oder auch negative) Farbänderung, und zwar tritt ihre allen anderen Substituenten überlegene farbentwickelnde Kraft erst bei der Salzbildung auf. Andererseits erlangt der farbige Stoff basische oder saure Eigenschaften und damit auch Affinität zur Faser, wodurch er erst zum Farbstoff wird.

Man kann überhaupt (wenn man von den Entwicklungsfarben und Albuminfarben[1] absieht) ganz allgemein sagen, daß nur jene organischen Verbindungen Farbstoffe sein können, welche basische oder saure Gruppen bezw. solche Atomgruppierungen enthalten, bei welchen die Möglichkeit der Umwandlung in eine ausgesprochen basische oder saure Gruppierung vorhanden ist. Dieser Umstand ist praktisch sogar wichtiger als die Farbigkeit; denn es gibt auch farblose Farbstoffe, bei welchen die Farbe erst auf der Faser zur Entwicklung gebracht wird[2].

Die im Obigen gegebene Charakteristik der NH_2- und OH-Gruppe als auxochrome Gruppen beschränkt sich auf das Gebiet der direkt färbenden Farbstoffe (Säurefarbstoffe, basische Farbstoffe, Salzfarben). Bei den Küpenfarbstoffen ist als Auxochrom die OH-Gruppe, aber nur in den Reduktionsprodukten, den «Leukoverbindungen» wirksam; denn diese sind es, welche beim Färben auf die Faser gebracht werden. Bei den Schwefelfarben spielt diese Rolle die SH-Gruppe und bei den Beizenfarbstoffen endlich herrschen andere Verhältnisse, deren Besprechung hier zu weit führen würde. Außer der NH_2- und OH-Gruppe können (nach *E. Noelting*[3]) auch

---

[1] s. *Georgievics-Grandmougin,* Lehrbuch d. Farbenchemie, S. 4.
[2] ib. S. 143, Diazolichtgelb u. a.
[3] Chem. Ztg. 1910, S. 1016.

die Hydroxylaminogruppe —NHOH und die Hydrazingruppe —$NH.NH_2$ als Auxochrome wirken; praktisch haben dieselben aber keine Bedeutung.

Die Einführung der Begriffe: Chromogene, chromophore und auxochrome Gruppen hat der Farbenchemie große Dienste geleistet. Leider ist im Laufe der Zeit die Bedeutung dieser Bezeichnungen recht schwankend geworden, weil sie häufig nicht mehr im Sinne *Witt's* angewendet werden. Zunächst darf man nicht, wie es geschehen ist, Chromogene als *farbige* Stoffe definieren; denn die (farblosen) Nitrobenzole sind doch gewiß auch Chromogene. Und andererseits sollte man nicht jede Verstärkung der Farbe als «auxochrome» Wirkung bezeichnen; denn dies entspricht einerseits nicht der *Witt*schen Definition und andererseits erscheint es auch nicht zweck mäßig, die so starke Wirkung, welche OH- und NH_2-Gruppen (unter günstigen Umständen) auf die Farbe ausüben, in gleicher Weise zu bezeichnen, wie die doch meist geringe Wirkung anderer Substituenten. *OH- und NH_2-Gruppen ermöglichen Farbänderungen 2. Art, während andere Gruppen nur solche der 1. Art bewirken können!* Insolange aber nicht etwa bewiesen wird, daß diese zwei Arten der Farbänderung auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden können, wird es wohl zweckmäßig sein, dieselben als zwei verschiedene Erscheinungen zu betrachten. — Was schließlich die Bezeichnung «chromophore Gruppe» (oder «*Chromophor*») betrifft, so bietet heute eine Präzisierung ihrer Bedeutung Schwierigkeiten, die zur Zeit, als *Witt* dieses Wort erfunden hatte, nicht geahnt werden konnten. Die nähere Betrachtung zeigt, daß es in sehr vielen Fällen gar nicht möglich ist, eine bestimmte eigene Gruppe als chromophore Gruppe zu erkennen. Das, was man so nennt, ist eine Atomgruppierung, die man als das Zentrum der Lichtabsorption betrachtet und welche mindestens eine Doppelbindung und meist auch eine der vorhandenen auxochromen Gruppen als integrierenden Bestandteil enthält. In vielen Fällen — und vielleicht wird dies ein-

mal allgemeine Geltung haben — kann demnach von einer chromophoren Gruppe überhaupt erst gesprochen werden, nachdem eine auxochrome Gruppe mit einer anderen, einer chromophoren Gruppe im *Witt*schen Sinne, in Beziehung getreten ist.

In den folgenden Beispielen soll versucht werden, die hier herrschenden komplizierten Verhältnisse zu erläutern, wobei der Leser auch die üblichen Anschauungen betreffend die Konstitution wichtiger Farbstoffklassen kennen lernen wird.

1. Beispiel.

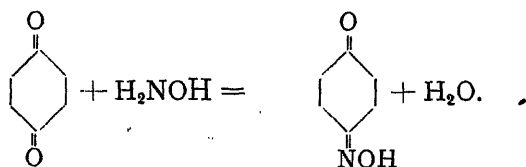
Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ ist zwar farbig, aber kein Farbstoff; p-Aminoazobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2$ hingegen ist viel farbstärker und es kann auch seine Farbe auf Gespinstfasern übertragen werden; es ist ein Farbstoff. Azobenzol ist demnach ein Chromogen, das die chromophore Gruppe $-N=N-$ enthält. In neuerer Zeit werden aber manche Azofarbstoffe als Hydrazone, enthaltend die Gruppe $-NH-N=C_6H_4=$, aufgefaßt[1].

2. Beispiel.

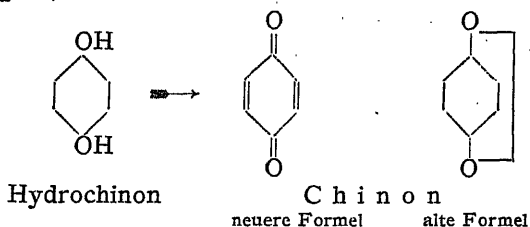
Bei den *Nitrosofarbstoffen* ist anfangs die Gruppe NO als Chromophor und die OH-Gruppe als auxochrome Gruppe bezeichnet worden. Dann hatte aber *H. Goldschmidt* gefunden, daß *p-Nitrosophenol,* welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol entsteht und demnach die Formel

besitzt, auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon erhalten werden kann:

[1] Das Nähere hierüber wird später im Abschnitt «Neuere Ansichten über die Konstitution ...» mitgeteilt werden.

O ‖ (Ring) ‖ O $+ H_2NOH =$ O ‖ (Ring) ‖ NOH $+ H_2O.$

Zufolge dieser Synthese müßte das Nitrosophenol als ein Chinonoxim formuliert werden, und es werden heute tatsächlich nicht nur dieses, sondern auch alle Nitrosofarbstoffe als Chinonoxime aufgefaßt[1]. Wie man aus der obigen Formel ersieht, kann hier nicht mehr von dem Vorhandensein zweier Gruppen, einer chromophoren und einer auxochromen Gruppe gesprochen werden. Aus dem Gesagten ergibt sich weiters, daß diese Farbstoffe in zwei Formen, der Nitroso- und der Chinonoximform, existenzfähig sein müssen und daß wir auch die Möglichkeit der Umlagerung der einen Form in die andere annehmen müssen. Der Vorgang dieser Umlagerung entspricht jenem, der bei dem Übergang von Hydrochinon (farblos) in Chinon (gelb) stattfindet:

OH (Ring) OH → O ‖ (Ring) ‖ O . O (Ring) O

Hydrochinon — Chinon (neuere Formel) — (alte Formel)

und man pflegt, einem Vorschlage von *R. Nietzki* folgend, alle Farbänderungen 2. Art (die früher schon angeführten Farbänderungen bei Phenolphtalein, Alizarin etc.) durch die Entstehung von «*chinoiden Formen*» zu erklären. Da nun namentlich OH- und NH_2-Gruppen infolge der Beweglichkeit ihrer Wasserstoffatome die Möglichkeit zu solchen Umlagerungen geben können, so wird es begreiflich, daß gerade diese Gruppen eine so große Rolle bei den Farbstoffen spielen.

[1] Es sei diesbezüglich auch auf das bei der Besprechung der Nitrosogruppe und im vorletzten Kapitel Gesagte hingewiesen.

3. Beispiel.

Behandelt man eine Carbinolbase eines basischen Triphenylmethanfarbstoffs mit einer Säure, so tritt ein Farbwechsel 2. Art ein: die farblose Base wird intensiv farbig. *E.* und *O. Fischer* erklärten diese Erscheinung beim Fuchsin als Folge einer Umlagerung:

$$C\begin{cases}-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4NH_2\\-OH\end{cases} + HCl = C\begin{cases}=(C_6H_4NH_2)_2\\-C_6H_4NH_2\\\quad\diagdown Cl\end{cases} + H_2O$$

Carbinolbase p-Fuchsin

und *R. Nietzki* änderte diese Formulierung durch die Annahme einer anderen Form des einen Benzolkernes:

$$C\begin{cases}=(C_6H_4NH_2)_2\\=\langle\ \rangle=NH_2\\\qquad\qquad | \\\qquad\qquad Cl\end{cases}$$

Später hat diese Erklärung nicht nur in dieser Farbstoffgruppe, sondern auch bei anderen basischen Farbstoffen der verschiedensten Art Anwendung gefunden. Wie man aus den obigen Formeln ersieht, bildet hier eine auxochrome Gruppe einen wesentlichen Teil jener chinoiden Atomgruppierung, welcher man die chromophore Wirkung zuschreibt, und es ist nicht möglich, mit Sicherheit zu sagen, was in diesem Falle als chromophore Gruppen und als Chromogen im *Witt*schen Sinne zu gelten hat. Bei der Verbindung

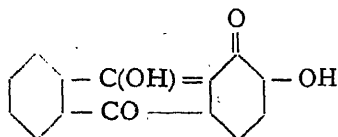
$$C\begin{cases}=(C_6H_5)_2\\=C_6H_4=NH\end{cases}$$

die man allenfalls als das Chromogen der basischen Triphenylmethanfarbstoffe bezeichnen könnte, ist der Farbstoffcharakter nur in geringem Maße vorhanden, woraus man ersieht, daß zur Erzeugung von wirklichen Farbstoffen nicht immer eine auxochrome Gruppe allein genügt.

4. Beispiel. Bei Alizarin

```
                    OH
   /\          /\
  |  |-CO-   |  |-OH
  |  |-CO-   |  |
   \/          \/
```

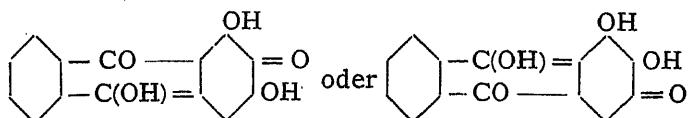
und den übrigen Oxyanthrachinonen und auch bei den nächsten Derivaten derselben sind die CO-Gruppen als das Chromophor und Anthrachinon, als das Chromogen im *Witt*schen Sinne, aufzufassen. Tatsächlich sind aber auch hier die Verhältnisse nicht so einfach. Da Alizarin selbst recht farbschwach ist und bei der Behandlung mit Alkali einen an das Phenolphtalein erinnernden auffallenden Farbenumschlag zeigt, so wird konsequenterweise auch hier der starkfarbigen Form eine chinoide Struktur:

```
                          O
                          ||
   /\                    /\
  |  |- C(OH) =         |  |- OH
  |  |- CO ------       |  |
   \/                    \/
```

zugeteilt werden müssen[1]. Führt man in dasselbe noch eine OH-Gruppe in die Stellung 4, 5, 6, 7 oder 8 ein, so erhält man Farbstoffe, die dem Alizarin außerordentlich ähnlich sind und infolgedessen auch ähnlich konstituiert sein müssen. Im Gegensatz zu allen diesen gibt das 1.2.3-Trioxyanthrachinon (Anthragallol) *gelbbraune* Färbungen, trotzdem es 2 OH-Gruppen in derselben Stellung wie das rotfärbende Alizarin enthält! Es muß daher ein anderes Chromophor enthalten! Wenn man also den starkfarbigen Formen beim Alizarin und den anderen, rot bis blau färbenden Oxyanthrachinonen eine *ortho*chinoide Struktur zuerteilt, dann müssen bei Anthragallol und anderen gelb bis braun färbenden Oxyanthrachinonen andere, *para*chinoide Bindungen angenommen werden[2].

---

[1] Siehe auch den Abschnitt: «Neuere Ansichten über die Konstitution ...»

[2] *Georgievics,* M. f. Ch. 1911, S. 159.

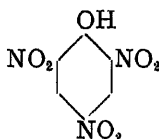
OH — CO — =O — C(OH)= — OH oder — C(OH)= — OH — CO — =O

Diese Farbstoffe enthalten häufig auch noch andere Ringgruppen (Hydroazinring, Acridonring etc.), von welchen man weiß, daß sie als Chromophore auftreten können. In diesen Fällen kann man bezüglich des hauptsächlich wirksamen Chromophors nur Vermutungen aussprechen. Sicher scheint nur so viel zu sein, daß bei der Reduktion (Küpenbildung) die Carbonylgruppen des Anthrachinons getroffen werden, wodurch die die Alkalilöslichkeit bedingenden OH-Gruppen entstehen.

5. Beispiel.

Trinitrobenzol ist farblos, Trinitrophenol (Pikrinsäure)

OH

NO_2 NO_2

NO_2

ist ein gelber Farbstoff. Nach *Witt* ist hier die Nitrogruppe das Chromophor, OH die auxochrome Gruppe und Trinitrobenzol das Chromogen. Hieraus ersieht man zunächst, daß Chromogene, auch wenn sie mehrere chromophore Gruppen enthalten, farblos sein können. Erst durch den Eintritt des Auxochroms in das farblose und neutrale Molekül des Trinitrobenzols wird die Farbe und ein stark saurer Charakter hervorgerufen. Ebenso auffallend, aber noch lehrreicher, erscheint dieses Zusammenwirken der auxochromen und chromophoren Gruppe, wenn man vom Phenol ausgeht. Dieses ist farblos und nur sehr schwach sauer; führen wir allmählich Nitrogruppen ein, so wird wohl der saure Charakter allmählich erhöht, bei der Entwicklung der Farbigkeit zeigen sich

aber eigentümliche Erscheinungen: o-Nitrophenol ist intensiv gelb, p-Nitrophenol dagegen nahezu farblos. Und Pikrinsäure, die doch den Atomkomplex des (gelben) o-Nitrophenols und überdies noch zwei (chromophore) Nitrogruppen enthält, besitzt eine nur schwach gelbe Farbe. Der Eintritt einer Nitrogruppe in o-Nitrophenol vermindert die Farbigkeit, denn das entstehende 2.4-Dinitrophenol ist fast farblos. Und durch weiteren Eintritt einer Nitrogruppe tritt wieder ein Steigen der Farbigkeit ein!

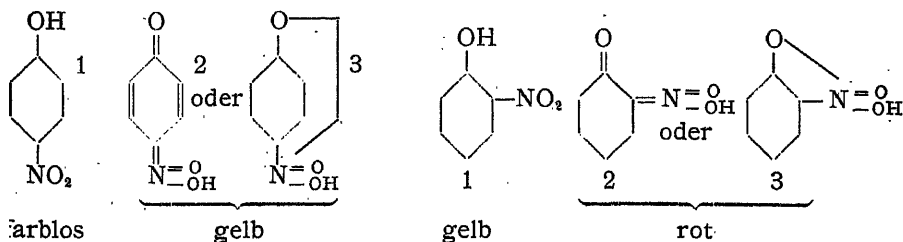
Man muß hieraus den Schluß ziehen, daß auch hier, wie in den früher besprochenen Fällen, die auxochrome und die chromophoren Gruppen als solche keine gesonderte Existenz besitzen, daß sie vielmehr nur gemeinsam zur Wirksamkeit gelangen können; daß zwischen ihnen eine Wechselbeziehung bestehen müsse. Diese Annahme findet eine Stütze in dem Nachweis, daß sich auch bei chemischen Reaktionen die Hydroxyl- und Nitrogruppen in o- und p-Nitrophenol nicht normal verhalten [1]. Behandelt man die genannten Nitrophenole mit einem Alkali, dann tritt in allen Fällen eine starke Änderung der Farbe auf: p-Nitro-, 2.4-Dinitrophenol und Pikrinsäure werden intensiv gelb, o-Nitrophenol wird rot. Diese Stoffe müssen demnach in (mindestens) zwei Formen, einer farblosen, bezw. schwachfarbigen, und einer starkfarbigen existieren, und est ist *A. Hantzsch* und *H. Gorke* [2] auch tatsächlich gelungen, solche verschiedenfarbige Formen als Äther zu isolieren.

---

[1] Nach *J. Th. Hewitt, R. M. Johnson* und *F. G. Pope* (C.B. 1913, II, S. 1744) werden normale Phenolate durch Chloressigester quantitativ in Derivate des Phenoxyessigesters überführt, und andererseits geben Nitroverbindungen beim Erhitzen mit Lösungen von Natriummethylat Azoxyverbindungen. o- und p-Nitrophenol geben diese Reaktionen nicht.

[2] Ber. 1906, S. 1073; s. a. *H. D. Gibbs* und *D. P. Pratt*, C.B. 1913, I, S. 2029.

Dies führte im Sinne der Chinontheorie zu folgenden Konstitutionsformeln[1].

farblos | gelb | gelb | rot

Hiezu sei noch ergänzend bemerkt, daß Pikrinsäure wegen ihrer optischen Ähnlichkeit mit p-Nitrophenol parachinoid zu formulieren wäre und daß von den beiden chinoiden Formeln die mit 2 bezeichneten (von *Hantzsch* «Aziform» genannt) bevorzugt werden. Will man die analoge Formulierung bei den Nitranilinen anwenden, dann erhalten diese schon an sich farbigen Stoffe die chinoiden[2] Formeln, während ihren Salzen, welche (im Gegensatz zu den Nitrophenolen) farblos sind, die einfachen Nitraminformeln zugeteilt werden müssen.

---

[1] Diese Formulierung ist zuerst von *Armstrong* (Proc. Chem. Soc. 1902, 101) vorgeschlagen worden. Über die Berechtigung dieser Auffassung siehe den Abschnitt «Neuere Anschauungen über die Konstitution ...»

[2] Nach *A. G. Green* und *F. M. Rowe* (C.B. 1913, I, S. 2028) geben o- und p-Nitranilin in Benzol gelöst mit Natriumäthylat farbige Monoalkaliderivate, die durch Wasser sofort zerlegt werden. Sie fassen dies als Beweis für die Existenz von chinoiden Salzen der beiden Nitraniline auf.

V. Das Verhalten der auxochromen Gruppen[1].

Es gibt kaum etwas, das für das Verständnis der Farbenchemie so wichtig wäre wie die Kenntnis des Verhaltens der auxochromen Gruppen. Sie sind insoferne auch wichtiger wie die Chromophore, als ihr Verhalten und ihr Einfluß auf die Farbe viel deutlicher zutage tritt und viel besser studiert ist, als jener der so schwer definierbaren, sogenannten chromophoren Gruppen. Man kann nicht nur in vielen Fällen ihre Wirkung aus der Formel eines Farbstoffs erkennen, sondern auch ihre Zahl durch den Spektralapparat bestimmen. Wie nämlich *J. Formánek* nachgewiesen hat, liefert in der Gruppe der *Triphenylmethanfarbstoffe* jede auxochrome Gruppe einen Absorptionsstreifen[2]; bei Fuchsin sind demnach drei, bei Malachitgrün zwei Streifen zu sehen. Die Voraussetzung hiefür ist aber, daß die betreffende auxochrome Gruppe als solche auch wirksam ist, was nicht nur von ihrer Stellung, sondern auch von andern Umständen abhängt (s. w. u.). Die Untersuchungen von *Formánek* haben weiters die interessante Tatsache ergeben, daß sich gewisse sauerstoff- oder stickstoffhaltige Ringe, wie der Pyronring der Phtaleine und der Azinring der Safranine, spektroskopisch wie auxochrome Gruppen verhalten, indem auch sie einen Absorptionsstreifen liefern[3].

Die auxochromen Wirkungen von NH_2 und OH sind einander wohl ähnlich, aber doch deutlich verschieden.

---

[1] Bezüglich der Bestrebungen, Beziehungen zwischen diesen Gruppen und gewissen physikalischen Eigenschaften organischer Verbindungen (Lumineszenzvermögen, magnetische Molekularrotation, Brechungsvermögen etc.) aufzufinden, siehe *H. Kauffmann*, «Die Auxochrome» (Ahrens'sche Sammlung 1907).

[2] Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1903, S. 149.

[3] ib. S. 151, 152.

Die Aminogruppe gilt als das stärkere Auxochrom, da sie stärkere Farbänderungen bewirkt. Es sei aber doch angeführt, daß Benzidinbasen mit Naphtylaminsulfosäuren rote, mit Naphtolsulfosäuren aber violette bis blaue Azofarbstoffe geben. Meistens ist die optische Wirkung der Amino- und der Hydroxylgruppe ziemlich gleich groß, in vereinzelten Fällen aber recht verschieden. So ist z. B. p-Nitranilin intensiv gelb, p-Nitrophenol dagegen farblos [1].

Auch der Farbstoffcharakter, die Affinität zur Faser, wird durch Aminogruppen in höherem Maße beeinflußt. Denn während die sogenannten basischen Farbstoffe die Aminogruppen als Auxochrome enthalten, ein stark ausgebildetes Färbevermögen besitzen, ist das Oxyazobenzol z. B. als Farbstoff nicht zu gebrauchen und selbst die Eosine müssen beim Färben in ganz anderer Weise wie andere Säurefarbstoffe behandelt werden. Was die Wirkung auf die Farbe betrifft, so sei noch bemerkt, daß von all den vielen Farbstoffen, die man kennt, die basischen Farbstoffe, also jene, welche Aminogruppen als Auxochrome enthalten, die schönsten Färbungen liefern. Selbst Säurefarbstoffe, welche Aminogruppen enthalten, zeichnen sich durch die Reinheit ihrer Färbungen aus. Als Beispiele seien genannt: Alizarinsaphirol und ähnliche Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe und die blauen Benzidinfarbstoffe, die 1.8-Aminonaphtolsulfosäuren als Komponenten enthalten.

Im folgenden soll nun zunächst *das Verhalten der Aminogruppe* als Farbentwickler näher betrachtet werden.

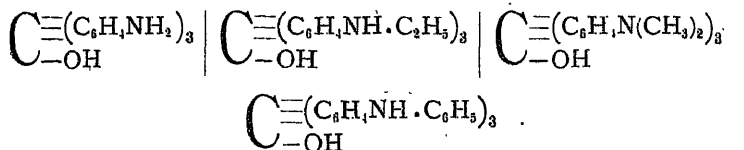
Durch Substitution der Wasserstoffe der Aminogruppe wird ihr auxochromer Charakter in sehr verschiedener Weise beeinflußt. Treten Methyl-, Äthyl-, Benzyl- oder Phenylgruppen ein, so wird der Farbstoffcharakter kaum geändert; es tritt

---

[1] Siehe auch den Abschnitt «Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Farbigkeit».

lediglich ein positiver Farbwechsel ein. Es geht z. B. die rote Farbe des Fuchsins allmählich in Blau über:

$$C\begin{matrix}\equiv(C_6H_4NH_2)_3 \\ -OH\end{matrix} \quad \Big| \quad C\begin{matrix}\equiv(C_6H_4NH \cdot C_2H_5)_3 \\ -OH\end{matrix} \quad \Big| \quad C\begin{matrix}\equiv(C_6H_4N(CH_3)_2)_3 \\ -OH\end{matrix} \quad \Big|$$

$$C\begin{matrix}\equiv(C_6H_4NH \cdot C_6H_5)_3 \\ -OH\end{matrix} .$$

Die diesen Carbinolbasen entsprechenden Farbstoffe sind rot, rotviolett, blauviolett, blau.

Dieselbe Erscheinung tritt auch in allen anderen Farbstoffgruppen in ganz analoger Weise ein.

Wie man aus der obigen Zusammenstellung ersehen kann, wirkt die Phenylgruppe stärker als Äthyl und dieses wieder stärker als die Methylgruppe. Hier spielt demnach die Veränderung der Basizität der Aminogruppe keine entscheidende Rolle, wie manche Autoren annehmen.

Spektralanalytisch zeigt sich hiebei ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Alkylgruppen und den Phenylgruppen, da die letzteren ein Zusammenfließen der Absorptionsstreifen bewirken [1]. Es verdient auch angeführt zu werden, daß das Eintreten einer gleichen Anzahl von gleichartigen Alkylgruppen nicht immer die gleiche optische Wirkung ausübt. So ist bei Thionin die Wirkung, die der Eintritt zweier Methylgruppen in eine Aminogruppe bewirkt, viel größer, als wenn sich die zwei Methylgruppen auf zwei Aminogruppen verteilen [2]. Doch ist nicht bekannt, ob dies auch in andern analogen Fällen stattfindet.

Wird eine Aminogruppe azetyliert oder chinolysiert, so verliert sie ihren auxochromen Charakter; sie wird optisch (fast) wirkungslos. Wird z. B. bei einem Triaminotriphenylmethanfarbstoff eine Aminogruppe azetyliert oder chinolysiert,

---

[1] *J. Formánek,* ib. 1903, S. 157.
[2] *J. Formánek,* ib. 1905, S. 65.

so erhält man einen Farbstoff, dessen Farbe jener des betreffenden Diaminotriphenylmethanfarbstoffs entspricht. Sulfamino- ($—NH.SO_2.C_6H_5$) und Benzoylaminogruppen ($—NH.CO.C_6H_5$) sind aber, wider Erwarten, auxochrom wirksam[1]. Auch die Verwandlung einer Aminogruppe in eine Benzylidengruppe (—N=CH—) bewirkt eine Inaktivierung derselben. So sind z. B. die Nitraniline gelb, ihre Benzylidenverbindungen hingegen fast farblos.

Eine Inaktivierung der Aminogruppen tritt weiters ein, wenn sie durch Einwirkung von starken Säuren oder durch Halogenalkyl in Ammoniumgruppen verwandelt werden. Versetzt man z. B. eine wässerige Lösung von Kristallviolett mit einer starken Säure, so wird allmählich in dem Maße, als die (leicht hydrolysierbaren) mehrsäurigen Salze entstehen, ein Absorptionsstreifen nach dem andern ausgelöscht. Die Lösung wird zunächst blau[2], dann grün wie Malachitgrün und schließlich tritt jener bräunlichgelbe Farbenton auf, den auch eine mit Säure versetzte Lösung von Malachitgrün zeigt[3].

Die Gruppe $\overset{—NX_2}{\underset{H \quad Ac}{\diagup\diagdown}}$ (X = Wasserstoff oder Alkylgruppen), welche hiebei gebildet wird, enthält einen fünfwertigen Stickstoff und keine Doppelbindung. Sie ist daher gesättigt, und

---

[1] Die erstere (*O. N. Witt* und *G. Schmidt*, Ber. *27*, 2370) verhält sich wie eine Hydroxylgruppe; praktisch hat sie keine Bedeutung. Benzoylaminogruppen spielen aber eine Rolle bei manchen Küpenfarbstoffen, z. B. den Algolfarben von *Fr. Bayer & Co.* (s Georgievics-Grandmougin, Lehrbuch der Farbenchemie, S. 453).

[2] In diesem Stadium enthält die Lösung offenbar ein Gemisch von Kristallviolett und seinem zweisäurigen Salz, dessen Farbe dem Malachitgrün entspricht. Da nun das letztere mit Kristallviolett Blau gibt, so muß auch die obige Mischung blau erscheinen.

[3] *Georgievics*, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 1904, S. 37. Eine eingehende Beschreibung der Absorptionsspektra dieser Farblösungen enthält die Arbeit von *F. Kehrmann* und *M. Sandoz*, Ber. *51*, 915 (1918).

dies ist offenbar der Grund ihrer Inaktivität. Diese Tatsache ist bei der Beurteilung der Konstitution von basischen Farbstoffen von grundlegender Bedeutung, denn sie lehrt uns, daß der Vorgang der Salzbildung, durch welchen bei diesen Farbstoffen die Farbigkeit erst zur vollen Entwicklung gelangt, ein anderer sein muß.

Über das *Verhalten der Hydroxyle als auxochrome Gruppen* ist leider recht wenig bekannt, wohl deshalb, weil das zur Beurteilung ihrer Wirksamkeit verwendbare Tatsachenmaterial gering ist. Die meisten hydroxylierten Farbstoffe sind eben Beizenfarbstoffe, deren Farbigkeit meist nur bei der Lackbildung beobachtet worden ist, wo sie aber nicht immer zur vollen Wirksamkeit gelangt. So ist zum Beispiel das Oktooxyanthrachinon ein Stoff von starker Farbigkeit, dessen Lackbildungsvermögen aber recht unvollkommen entwickelt ist[1]. Eine Alkylierung wird bei Hydroxylgruppen nur in vereinzelten Fällen vorgenommen, wodurch entweder die Schönheit und Farbigkeit eines Farbstoffs erhöht[2], oder seine Alkaliempfindlichkeit vermindert werden soll. Durch Azylierung wird der auxochrome Charakter der OH-Gruppen vernichtet. — Ähnlich wie bei den Aminogruppen liegt auch hier in dem Vorgang bei der Salzbildung das Geheimnis ihrer Wirksamkeit als Farbentwickler[3]. Es spielt hiebei in vielen Fällen, namentlich bei den wirklichen Farbstoffen, die Natur des Metalles keine besondere Rolle und es ist im Hinblick auf die große Ähnlichkeit, die zwischen Fuchsonimin und Fuchson

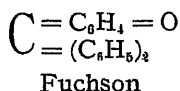
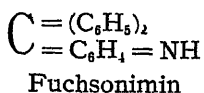
---

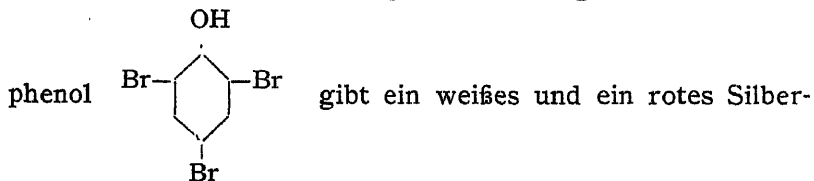
[1] *Georgievics,* M. f. Ch. 1911, S. 152.

[2] Man vergleiche die Färbungen des Azoblau mit jenen des Benzazurins, die des Ponceaux mit jenen des Coccinins und Azococcin mit Azoeosin. Auch Chromechtgelb GG und Alizaringelb 5 G (*Georgievics-Grandmougin,* Farbenchemie, S. 115) verdanken ihre Brauchbarkeit Alkyloxygruppen.

[3] Schon das gewöhnliche Phenol, das im Ultraviolett absorbierend wirkt, zeigt bei der Salzbildung eine beträchtliche Veränderung des Spektrums, indem eine starke Verschiebung des Bandes nach Rot eintritt.

$C\begin{cases} =(C_6H_5)_2 \\ =C_6H_4=NH \end{cases}$ Fuchsonimin

$C\begin{cases} =C_6H_4=O \\ =(C_6H_5)_2 \end{cases}$ Fuchson

einerseits und zwischen Fuchsin und Aurin andererseits besteht, sehr wahrscheinlich, daß auch bei den Hydroxylverbindungen ähnliche Verhältnisse wie bei den entsprechenden Aminoverbindungen vorhanden sind (s. w. u.). Es sei aber auf einen Umstand hingewiesen, der bisher keine Beachtung gefunden hat. Chinongruppen sind nämlich beständiger als Chinonimingruppen, Fuchson z. B. ist beständiger als Fuchsonimin, und es ist daher zu erwarten, daß in jenen Fällen, wo die Farbigkeit durch einen chinoiden bezw. verteiltchinoiden (s. w. u.) Zustand bedingt ist, Hydroxylgruppen leichter wie Aminogruppen als Farbentwickler wirken werden. Deshalb ist die Farbigkeit von Aurin, auch bei Abwesenheit von Alkali, schon stark entwickelt, während bei Rosanilin die farbige Form nur unter bestimmten Bedingungen erhältlich ist.

Die viel besprochene Frage, ob bei der Salzbildung überhaupt das Metall als Farbentwickler wirksam ist oder nicht, kann heute noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden, da man das Wesen der verschiedenen Erscheinungen, welche von *Hantzsch* als «Chromoisomerie» (d. i. das Auftreten derselben Verbindung in verschiedenfarbigen Formen), «Pantochromie» (d. i. die Verschiedenfärbigkeit der Salze ein und derselben Säure), «Chromotropie» (Farbwechsel bei ein und demselben Salz) beschrieben worden sind, noch nicht kennt[1]. Als Beispiele hiefür seien folgende Fälle angeführt: Tribromphenol (OH; Br, Br, Br) gibt ein weißes und ein rotes Silber-

[1] Siehe namentlich: Ber. 1906, S. 3080; 1907, S. 1523, 4332; 1909, S. 966; 1910, S. 45.

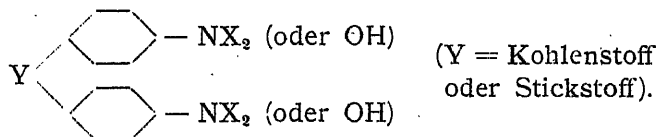
salz[1]; Salicylaldehyd gibt neben farbigen Alkalisalzen ein farbloses Ammonsalz[2]; Salze von ringförmigen Nitroketonen, Violurate und Oximidoketonsalze treten fast in allen Farben auf und es herrscht die Regel, daß hiebei mit zunehmender Stärke des Kations eine positive Farbentwicklung stattfindet[3]. Der Umstand, daß diese Farbänderungen stufenweise erfolgen und die entsprechenden Absorptionsspektren auch nur eine in einer Richtung verlaufende allmähliche Änderung erkennen lassen, macht es wahrscheinlich, daß es sich hier um Zustandsänderungen handelt, bei welchen — ähnlich wie bei den Triaminotriphenylmethanfarbstoffen (s. w. u.) — nur die Endpunkte durch strukturell verschiedene Formeln dargestellt werden können. Die Lage, welche ein solches Salz zwischen diesen zwei Endpunkten in Bezug auf seinen Zustand einnimmt und mithin auch seine Farbe, wäre dann durch die Stärke des Kations und durch die Natur des Lösungsmittels bestimmt. Vielleicht spielt auch hier, ähnlich wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen, das Brechungsvermögen des Lösungsmittels eine Rolle[4]. — Daß die farblosen Metalle an sich optisch nicht wirksam sind, wird namentlich durch die Tatsache gestützt, daß die Absorptionsspektren aliphatischer Säuren von jenen ihrer Alkalisalze sehr wenig verschieden sind. Bemerkenswert ist immerhin, daß speziell Silber und Thallium eine besondere Neigung zeigen, starkfarbige Salze zu geben[5].

---

[1] *H. A. Torrey* und *W. H. Hunter*, ib. 1907, S. 4332.
[2] *Hantzsch*, ib. 1906, S. 3080.
[3] *Hantzsch*, ib. 1907, S. 1523; 1909, S. 966; 1910, S. 4582.
[4] *Formánek*, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1903, S. 478.
[5] *Hantzsch*, Ber. 1910, S. 87.

VI. Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Farbigkeit.

Die auxochromen Gruppen entfalten nur dann ihre volle, die einzelnen Farbstoffe charakterisierende Wirkung, wenn sie sich in bestimmten Stellungen befinden. Die wichtigsten derselben, welche praktisch allein in Betracht kommen, sind: Bei den Di- und Triphenylmethanfarbstoffen und den Xanthenen die Parastellung zum Zentralkohlenstoffatom; bei den Diphenylaminfarbstoffen die Parastellung zum Diphenylaminstickstoff; bei den Akridinen die Parastellung zum verbindenden Kohlenstoffatom. Diese Farbstoffe enthalten daher den Atomkomplex

$$Y \begin{cases} C_6H_4 - NX_2 \text{ (oder OH)} \\ C_6H_4 - NX_2 \text{ (oder OH)} \end{cases} \qquad \text{(Y = Kohlenstoff oder Stickstoff).}$$

Bei den *Azofarbstoffen* müssen die auxochromen Gruppen in Ortho oder Para zur Azogruppe stehen. Über den Einfluß, den diese Stellungen auf die Farbigkeit ausüben, sind hier keine allgemeinen Regeln bekannt geworden; man kann nur sagen, daß die Orthoderivate als Farbstoffe wertvoller sind. Die auffallende Farbänderung, die solche Farbstoffe (Orthooxyazofarbstoffe) beim «Nachchromieren»[1] zeigen, beruht wahrscheinlich nicht, wie man häufig annimmt, auf Lackbildung, sondern auf einer Oxydation. — Bei den *Anthrachinonfarbstoffen* kommen als Auxochrome hauptsächlich Hydroxylgruppen in Betracht, welche in α-Stellung Rot-Blaufärbung, in β-Stellung Gelb- bis Braunfärbung bedingen[2]. —

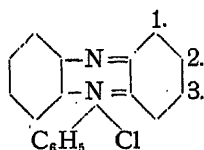
[1] So nennt man die Behandlung einer Färbung mit Bichromatlösungen.

[2] *Georgievics,* M. f. Ch. 1911, S. 159. — Diese Verhältnisse werden noch eingehender im Abschnitt «Neuere Anschauungen über die Konstitution» besprochen werden.

1758

Bei den *Nitrosofarbstoffen* kommt nur die Orthostellung von Hydroxylgruppen zur Nitrosogruppe in Betracht. Und was endlich die *Nitrofarbstoffe* betrifft, so kann man nur sagen, daß hier die Farbentwicklung bei Orthostellung zur Nitrogruppe am stärksten hervortritt. Wie aber schon früher geschildert worden ist und noch später gezeigt werden wird, herrschen hier eigenartige, komplizierte Verhältnisse.

Wie aus dem Gesagten entnommen werden kann, spielen in der Farbenchemie die Para-[1] und Orthostellungen die wichtigste Rolle. Substitutionen in Metastellung werden als optisch (nahezu) wirkungslos angesehen. Das ist aber doch nicht ganz richtig, wie man aus folgenden Beispielen ersehen kann: Die Substitution von Nitrobenzol durch eine Aminogruppe in Ortho, Para und auch in Meta führt in allen drei Fällen zu gelben Stoffen; die Substitution von Phenylphenazoniumchlorid durch eine Aminogruppe erzeugt folgende

1.
—N= 2.
—N= 3.
C_6H_5 Cl

Farben: In 1. Grünblau, in 2. Violett, in 3. Fuchsinrot[2]. Sehr mannigfaltig ist endlich das optische Verhalten von Metaderivaten bei Halochromieerscheinungen. So löst sich Triparaanisylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure orange; das Metaderivat hellkirschrot, das Orthoderivat blau-violett[3]; Salicylaldehyd löst sich in konz. Schwefelsäure orange, Metaoxybenzaldehyd tiefgelb, das Paraderivat hellgelb[4], etc. Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, daß Metaderivate manchmal

---

[1] Die besondere Wirksamkeit der Parastellung zeigt sich schon bei einfachen Biderivaten des Benzols, da ihr Absorptionsspektrum besonders charakteristisch ist.

[2] *F. Kehrmann* und *Masslenikoff*, Ber. *44*, 2628 (1911).

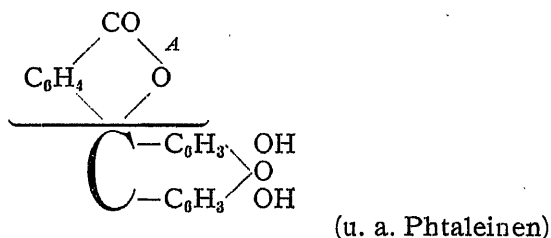
[3] *A. Baeyer* und *V. Villiger*, Ber. *35*, 3021 (1902).

[4] *P. Pfeiffer*, Ann. Chem. *383*, 103 (1911).

eine Mittelstellung zwischen ihren Ortho- und Paraisomeren einnehmen[1] und mitunter, in Bezug auf optische Wirkung, selbst die so bevorzugten Paraderivate übertreffen. Nach *P. Pfeiffer*, dem wir eine sehr wertvolle Arbeit über Halochromieerscheinungen[2] verdanken, nimmt die Metastellung bei Halochromieerscheinungen keinen allgemein bestimmbaren Platz ein und man wird wohl mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen können, daß dies auch für die Klasse der wirklichen Farbstoffe gilt.

Es kommt weiters, bei komplizierteren, mehrkernigen Verbindungen auch sehr darauf an, in welchem Teil des Moleküls der Substituent eintritt, da es Stoffe gibt, bei welchen einzelne Teile eine nur unwesentliche Rolle (in optischer Beziehung) spielen, wie z. B. im Fluorescein

$$\underbrace{\begin{matrix} & CO & \\ \diagup & & \diagdown_{A} \\ C_6H_4 & & O \\ \diagdown & & \diagup \end{matrix}}_{}\ C\begin{matrix} -C_6H_3\diagdown OH \\ \quad\quad >O \\ -C_6H_3\diagup OH \end{matrix}$$

(u. a. Phtaleinen)

die mit *A* bezeichnete Atomgruppierung. Denn diese kann auch fehlen, ohne daß eine besondere Änderung in der Farbe der betreffenden Farbstoffe eintreten würde. Die Einführung von Halogen in *A* verändert auch tatsächlich die gelbe Farbe des Fluoresceins nur wenig, während die Substitution in den beiden anderen Kernen zu den roten Eosinen führt.

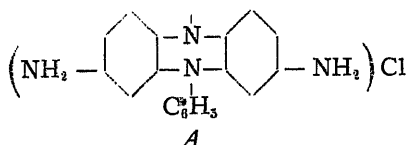
Als weiteres Beispiel sei das Safranin angeführt. Bei diesem (und ähnlichen Farbstoffen) bewirkt die Einführung

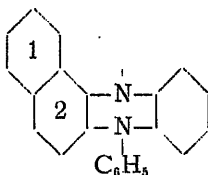
---

[1] Es sei hier auch auf die nur stufenweise Verschiedenheit von o-, m- und p-Nitrotoluol bei der Absorption und auf die große Ähnlichkeit, welche m- und p-Oxyazobenzol zeigen (*Jakobson* und *Königsberger*, Ber. *36*, 4093 [1913]), hingewiesen.

[2] Ann. Chem. 383, S. 92 (1911).

$(NH_2 — C_6H_3 — N_2(C_6H_5) — C_6H_3 — NH_2)Cl$

A

von NH_2-Gruppen in den mit *A* bezeichneten Kern nur eine kaum bemerkbare positive Farbänderung[1]. Und auch in der Gruppe der Azofarbstoffe ist die geringe optische Wirkung solcher «externer» Aminogruppen schon lange bekannt und praktisch ausgenützt[2]. Dagegen ist es sehr auffallend, daß bei dem Azinkörper (s. die folgende Formel) Substitutionen

1 2 —N— —N— C_6H_5

im Kern 1 positivere Farbänderungen hervorbringen, als jene, die im Kern 2 stattfinden[3], welcher doch in direkter Verbindung mit der Azingruppe steht, die gewissermaßen den Mittelpunkt dieser Verbindungen bildet.

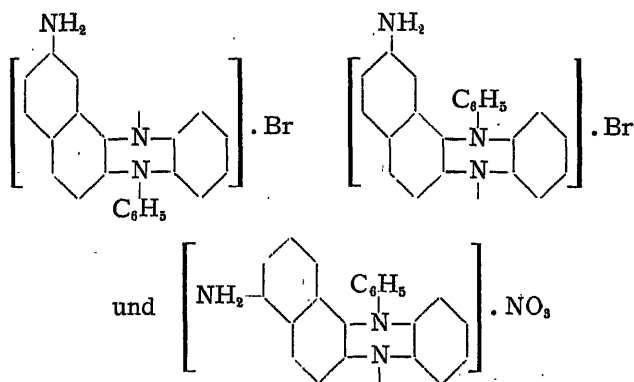
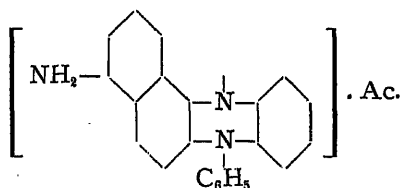
Die verschiedene Stellung von Substituenten und selbst von auxochromen Gruppen bedingt aber nicht immer auch eine verschiedene Farbe. Beispiele hiefür findet man namentlich in den zahlreichen schönen Arbeiten von *F. Kehrmann* und seinen Mitarbeitern über Rosinduline. Es seien folgende angeführt: Die Farbstoffe

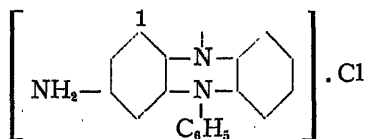
---

[1] Siehe *F. Kehrmann,* Ber. *31,* 977 (1898); *ders.* und *P. Nüesch,* ib. *34,* 3099 (1901).

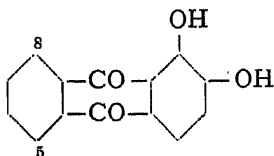
[2] *Georgievics* und *Grandmougin,* Lehrbuch der Farbenchemie, Seite 148.

[3] Siehe *F. Kehrmann, R. Speitel* u. *E. Grandmougin,* Ber. *47,* 3205 (1914).

und

lösen sich alle grün,

dagegen blauviolett![1] Man kann hieraus ersehen, wie gering unsere Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten ist, welche den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe beherrschen.

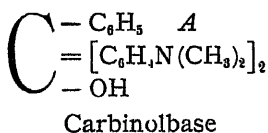
Sehr auffallend ist ferner die Tatsache, daß Substitutionen in Stoffen, die schon farbig sind, manchmal eine scheinbar völlige Ausschaltung der optischen Wirkung jener Substituenten herbeiführen, die in der Stammsubstanz schon vorhanden waren. Ein Beispiel hiefür bietet das 2.4-Dinitrophenol, da hier die gelbe Farbe des Orthonitrophenols durch den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe fast vernichtet wird. Weitere Beispiele hiefür sind folgende: Aposafranin ist rot; führt

[1] Siehe *F. Kehrmann* und *H. Wolff*, Ber. *33*, 1546 (1900); *ders.* und *G. Steiner*, ib. S. 3276; *ders.* und *A. Denk*, ib. S. 3299.

man aber in dasselbe eine zweite Aminogruppe in 1 ein, so erhält man ein bläulichgrünes Diaminoderivat[1], dessen Farbe fast vollständig jener des entsprechenden 1-Monaminoderivats gleicht. Alizarin färbt Tonerdebeizen rot; substituiert man es

OH
8
—CO— —OH
—CO—
5

in 5 und 8 durch die Gruppe $—NH.C_6H_3\langle^{CH_3}_{SO_3H}$, so erhält man einen *grünen* Farbstoff (Alizarinviridin)[2].

Von besonderem Wert für die theoretische Farbenchemie sind die Erfahrungen, die man bei Substitutionen in dem mit *A* bezeichneten Kern des Malachitgrüns gemacht hat; denn

$$C\begin{cases} -C_6H_5 \quad A \\ =[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \\ -OH \end{cases}$$

Carbinolbase

es ergaben sich hiebei Verschiedenheiten in der Wirksamkeit der einzelnen Substituenten und speziell auch der am meisten interessierenden auxochromen Gruppen, die in andern Farbstoffklassen bisher noch nicht beobachtet worden sind. Diese Verhältnisse verdienen um so mehr eine eingehende Besprechung, als ihre Bedeutung für die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe bisher nicht genügend erkannt und gewürdigt worden ist.

Substitutionen in *Metastellung* zum Methankohlenstoff (im *A*-Kern des Malachitgrüns) verändern die Farbe des Malachitgrüns fast gar nicht. Methylgruppen bewirken auch in Para- und Orthostellung nur geringe und zwar positive

---

[1] *F. Kehrmann,* Ber. 32, 2608 (1899).

[2] *Georgievics-Grandmougin,* Lehrb. der Farbenchemie, S. 288.

Farbänderungen, entsprechend der *Nietzki-Schützes*chen Regel. Die oben erwähnten besonderen Erscheinungen treten demnach nur bei den andern Substituenten in den Stellungen Ortho und Para auf und sollen nun eingehend besprochen werden. Die Einführung von NH_2[1], OH[2], OCH_3[3], NO_2[4], Cl[4], SO_3H[4] und $COOCH_3$[5] in *Ortho* ändert die Farbe des Malachitgrüns gegen Blau; es tritt hier demnach in allen Fällen eine *negative* Farbänderung ein. Man kann hier nicht etwa eine positive Farbänderung annehmen; das entstehende Blau kann wohl nicht eine Farbe höherer Ordnung sein, da ein solches Blau von der Farbe des Malachitgrüns sehr weit entfernt ist und die Mehrzahl der oben genannten Substituenten nur eine geringe farbentwickelnde Kraft besitzen. Es ist ja sogar die Aminogruppe in der genannten Stellung nur von geringem Einfluß, da weder das o-Monamino-, noch das o-o′-Diaminotriphenylcarbinol farbige Salze liefert[6].

Da, wie schon erwähnt, Methylgruppen in Orthostellung eine positive Farbentwicklung hervorrufen, alle andern Substituenten aber negative, so wird diese Wirkung sowohl von der Natur dieser Substituenten, wie auch von ihrer Stellung bedingt sein müssen. Hieraus darf man wohl den Schluß ziehen, daß diese Wirkung durch eine Änderung der Bindungsverhältnisse im *A*-Kern des Malachitgrüns bedingt sein muß. Die optische Wirkung dieser Änderung ist indessen nicht bedeutend; sie beschränkt sich auf eine Verschiebung des

---

[1] *O. Fischer* und *Schmidt,* Ber. *17,* 1889 (1884); *A. Baeyer* und *V. Villiger,* ib. *36,* 2774 (1903).

[2] *O. Fischer,* ib. *14,* 2522; *J. Formánek,* Zeitschr. f. Farben- und Textilind. 1903, 154.

[3] *E. Votoček* und *J. Jelinek,* Ber. *40,* S. 406.

[4] *E. Noelting* und *Gerlinger,* ib. *39,* S. 2041 (1906).

[5] ibidem.

[6] *Ad. Baeyer,* Ber. *36,* S. 2775. — Dies ist allerdings durch die geringe Stabilität dieser, wahrscheinlich doch existierenden Salze bedingt.

für das Malachitgrün charakteristischen Doppelstreifens, ohne Änderung seines Charakters und ohne Auftreten eines Nebenstreifens[1]. Diese Wirkung der besprochenen Orthosubstitutionen wird man daher wohl als eine Beeinflussung des Zustandes der beiden Gruppen $-C_6H_4N(CH_3)_2$ denken können und es bleibt nur noch die Frage offen, ob diese Beeinflussung direkt durch den *A*-Kern oder indirekt durch Änderung der Bindungen mit dem Methankohlenstoff erfolgt.

Ganz andere Erscheinungen treten auf, wenn die Substitutionen im *A*-Kern des Malachitgrüns in *Parastellung* zum Methankohlenstoff stattfinden: OCH_3[2], NO_2[3], Cl[4], CN[5] und CH_3[6] bewirken eine schwache, positive Farbänderung, eine Verschiebung der Farbe des Malachitgrüns gegen Gelb, während der Eintritt einer Aminogruppe ein Violett, also eine starke (scheinbar) negative Farbänderung[7] erzeugt. Die Hydroxylgruppe stellt gewissermaßen den Übergang von der Aminogruppe zu den andern Gruppen dar, indem sie zwar auch nur eine schwache, positive Farbänderung bewirkt, die aber bei Zugabe von Lauge in eine starke (scheinbar) negative übergeht[8]. Die optische Wirkung der Aminogruppe geht auch insofern über die aller andern Gruppen hinaus, als sie den *A*-Kern des Malachitgrüns selbst, dem Auge sichtbar,

---

[1] Nur bei o-Oxymalachitgrün tritt nach Zugabe von etwas Lauge zur Lösung ein dritter Streifen auf (*J. Formánek,* Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie 1903, S. 154).

[2] *E. Votoček* und *J. Jelinek,* Ber. *40,* S. 406.

[3] *E.* und *O. Fischer,* ib. *12,* S. 801; *Noelting,* ib. *24,* S. 556.

[4] *Noelting* und *Gerlinger,* ib. *39,* 2049.

[5] *B. Rassow* und *H. Gruber,* C. B. 1915, II 276.

[6] *Hanzlik* und *Bianchi,* Ber. *32,* S. 1287.

[7] Die Frage, ob es sich hier nicht vielleicht um eine — sehr starke — *positive* Farbänderung handelt, wird später, bei den Farben höherer Ordnung, besprochen werden.

[8] *J. Formánek,* Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie 1903, S. 153. Siehe auch *O. Fischer,* Ber. *14,* 2523 (1881).

optisch aktiv macht: Es tritt im Spektrum noch ein dritter (schwacher) Streifen auf.

Es gibt kein zweites Beispiel in der Farbenchemie, das in so deutlicher Weise die Verschiedenartigkeit der einzelnen Substituenten in Bezug auf ihre farbändernde Wirkung erkennen ließe. Besonders und in mehrfacher Beziehung interessant und wichtig ist die hier so deutlich zutage tretende Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden auxochromen Gruppen. Wir sehen, daß sich in diesem eigenartigen Fall die Hydroxylgruppe zum Teil nicht anders verhält, wie die Substituenten der Klasse 3. Das p-Oxymalachitgrün ist nicht etwa violett, wie man zu erwarten berechtigt wäre; es ist grün, ähnlich wie das Malachitgrün selbst, und auch sein Spektrum zeigt nur den für Malachitgrün charakteristischen Doppelstreifen, etwas verschoben, ohne Nebenstreifen[1]. Diese Hydroxylgruppe ist daher als auxochrome Gruppe inaktiv und sie wird erst durch Zugabe von etwas Lauge zur Lösung des Farbstoffs aktiviert, wobei auch der von der Theorie erwartete Nebenstreifen im Spektrum erscheint[2]. *Der* von *H. Kauffmann* verteidigte und gelegentlich auch von *A. Baeyer* ausgesprochene *Satz, daß auxochrome Gruppen an sich wirksam wären, ist demnach nicht richtig.* Das Beispiel des p-Oxymalachitgrüns zeigt vielmehr, daß die Aktivität einer Hydroxylgruppe (als auxochrome Gruppe) nicht nur von ihrer Stellung, sondern auch noch von anderen Umständen abhängig ist. Die Bedeutung, welche diese Tatsache für die Beurteilung der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe hat, wird später[3] auseinandergesetzt werden.

---

[1] *J. Formánek,* l. c.

[2] l. c. 1903, S. 153.

[3] Siehe den Abschnitt: «Neuere Ansichten über die Konstitution ...».

VII. Spezielles über das Verhalten von andern Gruppen.

Bei Farbstoffen kommen außer den schon besprochenen auxochromen Gruppen noch folgende in Betracht: —N=N—, —N—N— (mit O-Brücke), NO, NO_2, CO, COOH, SO_3H, die Halogene, Alkyle, Phenyl- und Naphtylgruppen.

Die *Azogruppe* gilt als starkes Chromophor, das auch ohne Auxochrome Farbe zu erzeugen vermag, da sogar Diazomethan $CH_2\langle{N \atop N}$ (N‖N), die einfachste Azoverbindung, eine gelbe Farbe besitzt.

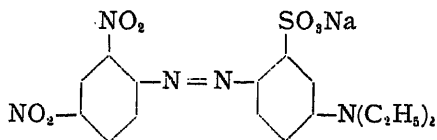
Die Azofarbstoffe enthalten eine oder mehrere Azogruppen, die, wie man heute annimmt[1], entweder die normale Form, oder die Hydrazonform: A—NH—N=A= (A = aromatischer Kern), besitzen. Die *Nietzki-Schütze*sche Farbenregel ist namentlich in dieser Farbstoffklasse von praktischem Wert; sie wird aber manchmal mit der ursprünglichen *Nietzki*schen Regel, welche nicht richtig ist, verwechselt. Denn es trifft wohl häufig zu, daß die einfachsten Azofarbstoffe gelb und jene, die ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen, blau bis schwarz sind. Namentlich der Ersatz von Benzolkernen durch Naphtalinkerne bewirkt positive Farbänderungen. Ausschlaggebend bleibt aber doch immer die Konstitution des betreffenden Farbstoffs. Es gibt einerseits einfache Azofarbstoffe (solche, die nur eine Azogruppe enthalten) von violetter bis schwarzer Farbe, während andererseits jene Benzidinfarbstoffe

$$\begin{array}{l} C_6H_4N{=}N{-}A \\ | \\ C_6H_4N{=}N{-}B \end{array}$$

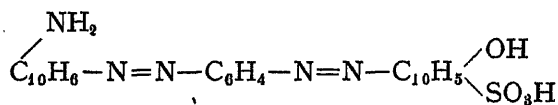
, bei welchen als Komponenten *A, B* Benzol-

[1] Weiteres hierüber findet man in dem Abschnitt: «Neuere Ansichten über die Konstitution der Azofarbstoffe».

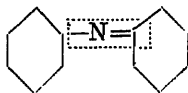
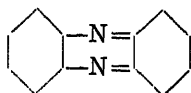
derivate angewendet werden, gelb sind. — Als starker Farbentwickler tritt hier namentlich die Nitrogruppe auf; Beispiele hiefür sind: Das Wollviolett (B.A.S.F.)

$$\text{NO}_2\text{-}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{—N}=\text{N—C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})\text{—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$$

(aus Dinitranilin und Diäthylmetanilsäure) und die aus Nitro-p-phenylendiamin und Periderivaten (z. B. 1.8-Dioxynaphtalin 3.6-Disulfosäure) entstehenden blauschwarz färbenden Monoazofarbstoffe.

Daß die Farbe auch von der Stellung der aromatischen Kerne abhängt, zeigt sich sehr deutlich bei Disazofarbstoffen: $A_1—N=N—A_2—N=N—A_3$ (A = aromatische Kerne). Angenommen, es enthielte ein solcher Farbstoff zwei Naphtalinkerne und einen Benzolkern, dann wird er bei Mittelstellung des letzteren rot, in den andern Fälleu aber dunkelblau bis schwarz sein. Diese Regel hat aber ihre Ausnahmen, denn das Violettschwarz (B.A.S.F.)

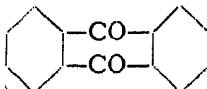
$$\text{NH}_2\text{—C}_{10}\text{H}_6\text{—N}=\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—N}=\text{N—C}_{10}\text{H}_5\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{SO}_3\text{H}\end{matrix}$$

(aus p-Phenylendiamin, 1.4-Naphtolsulfosäure und α-Naphtylamin) färbt schwarz. — Solche Farbstoffe besitzen demnach verschiedene Farben, bei gleich großem Molekulargewicht.

Die *Azomethingruppe* —CH=N— ist ein viel schwächeres Chromophor als die Azogruppe. Etwas stärker wirkt die in Derivaten des Azomethylens *(Curtius)* enthaltene Gruppe C=N—N=C.

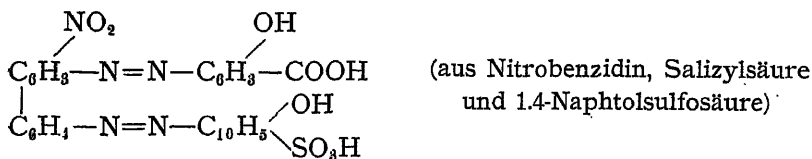
Praktisch haben diese Gruppen keine Bedeutung. Es wäre indessen möglich, daß die Azomethingruppe in den

Chinonimidfarbstoffen eine gewisse Rolle als Chromophor spielt und auch die gelbe Farbe des Phenazins kann durch das Vorhandensein dieser Gruppe erklärt werden.

—N=
—N=
Phenazin

Die *Azoxygruppe* ist ein schwächeres Chromophor als die Azogruppe und besitzt auch keine (bezw. nur geringe) praktische Bedeutung[1].

Die *Nitrogruppe* gilt als Chromophor der Nitrofarbstoffe und ist bereits früher eingehend besprochen worden. Ihre Fähigkeit, Farbe zu erzeugen, und ihr ungesättigter Charakter offenbart sich in der Existenz jener interessanten starkfarbigen Verbindungen, die aromatische Polynitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aminen geben[2]. Daß die Nitrogruppe ein starker Farbentwickler ist, ersieht man schon daraus, daß durch ihren Eintritt in Benzol das Absorptionsspektrum viel stärker als durch andere Substituenten gegen Rot verschoben wird. Als Substituent in andern Farbstoffen als den Nitrofarbstoffen wird sie nicht häufig angewendet, doch ist auch dann ihr Einfluß in optischer Beziehung bemerkenswert. Als Beispiel hiefür sei auf die bei der Azogruppe angeführten Fälle hingewiesen und außerdem noch das Anthracenrot (*Fr. Bayer & Co.,* s. die nächste Formel) angeführt, dessen rote Farbe durch die Nitrogruppe bedingt wird, da derselbe Farbstoff ohne diese Gruppe braun ist. Ihre

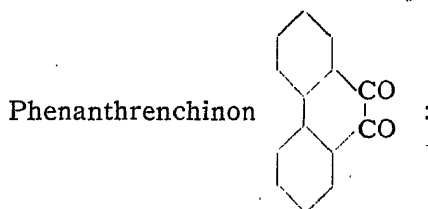
[1] Farbstoffe von *Rosenstiehl und Nölting* und Azoxystilbenfarbstoffe.

[2] Dieselben sind nach *A. Werner* (Ber. *42,* 4324) als Molekularverbindungen, ähnlich den Chinhydronen, aufzufassen.

$$
\begin{array}{l}
\quad NO_2 \qquad\qquad\quad OH \\
C_6H_3{-}N{=}N{-}C_6H_3{-}COOH \\
| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad /OH \\
C_6H_4{-}N{=}N{-}C_{10}H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash SO_3H
\end{array}
$$

(aus Nitrobenzidin, Salizylsäure und 1.4-Naphtolsulfosäure)

farbverstärkende und -entwickelnde Wirkung hängt von ihrer Stellung ab[1] und ist daher sicher nicht allein durch Vergrößerung des Molekulargewichtes bedingt. — Die *Nitrosogruppe* tritt nur in der kleinen Gruppe der Nitrosofarbstoffe als Chromophor auf. Sie ist ein starker Farbentwickler, deren Verbindungen meist blau- bis grünfarbig sind, und geht leicht in die Isonitrosoform über. Diese ist optisch sehr wenig wirksam, und es ist daher die heute geltende Anschauung, daß die Nitrosofarbstoffe das Chromophor in der Isoform enthalten, wenig wahrscheinlich[2].

Die *Carbonylgruppe* (CO). Bei den einfachsten Verbindungen wird durch eine CO-Gruppe noch keine Farbe erzeugt; dies geschieht erst bei der Anwesenheit von zwei CO in direkter Bindung. So ist z. B. Diacetyl $CH_3 . CO . CO . CH_3$ gelb, Triketopentan $CH_3 . CO . CO . CO . CH_3$ orangerot. Der Einfluß der Stellung der Gruppen auf die Farbe zeigt sich

z. B. beim Vergleich von Anthrachinon [Strukturformel: zwei Benzolringe verbunden durch –CO– / –CO–] mit

Phenanthrenchinon [Strukturformel: zwei Benzolringe mit CO–CO] :

das erstere ist gelb, das zweite orangerot.

Auch benachbarte Doppelbindungen verstärken die farbgebenden Eigenschaften der Carbonylgruppe; die *Staudinger*-

[1] Siehe *Grandmougin* u. *Guisan,* Rev. Gen. Mat. Col. 1908, 129.
[2] Siehe: «Neuere Anschauungen über die Konstitution ...».

schen Ketene, z. B. $(CH_3)_2.C{=}C{=}O$, sind gelb. Man könnte aus den oben angeführten Beispielen (Diacetyl, Triketopentan) vielleicht den Schluß ziehen, daß die CO-Gruppen an sich farbentwickelnd wirken, daß also die Farbe dieser einfachen Carbonylverbindungen nur durch die CO-Gruppen bedingt sei. Ersetzt man aber im Diacetyl die CH_3-Gruppen durch NH_2 oder OH, so wird die Farbe vernichtet, denn die entstehenden Verbindungen: Oxamid und Oxalsäure, sind farblos[1]. *Es ist dies ein neuerlicher Beweis für die Richtigkeit des wichtigen Satzes, daß die optische Wirksamkeit einzelner Gruppen nicht durch diese Gruppen selbst, sondern durch die herrschenden Bindungsverhältnisse bedingt wird.*

Die Carbonylgruppe ist als Chromophor bezw. als ein wesentlicher Bestandteil der in den verschiedenen Oxyketonfarbstoffen (Anthrachinonfarbstoffe, Xanthone, Flavone, Flavonole u. a.) enthaltenen chromophoren Gruppen wirksam und ist daher praktisch von großer Bedeutung. Sie spielt aber auch bei Indigo und indigoiden Farbstoffen, welche die

Gruppe $\begin{matrix} C{-}CO \\ | \\ C{-}NH \end{matrix}\!\!>\!C$ enthalten, eine Rolle. Es kann heute als

nahezu sicher angenommen werden, daß ihre Wirkung in optischer Beziehung bei Benzolderivaten darin besteht, daß sie, bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen (namentlich in Ortho- oder Parastellung), mit diesen in Wechselbeziehungen zu treten bestrebt sind, die eine Änderung der Bindungsverhältnisse herbeiführen. Weiteres läßt sich über diese Gruppe wegen Mangel eines geeigneten Tatsachenmaterials kaum sagen[2]. Das Vorwalten der gelben Farbe bei den Oxyketon-

---

[1] Dieses interessante Beispiel ist der Schrift von *H. Kauffmann:* «Die Auxochrome», S. 105 entnommen.

[2] Verschiedene Beispiele für ihre chromophore Wirksamkeit sind von *Kostanecki* und *R. Haller,* Ber. *30,* 2947 (1897) mitgeteilt worden. S. auch die Fulgensäuren von *Stobbe,* Ann. Chem. *349,* 333.

farbstoffen läßt aber darauf schließen, daß sie nicht zu den starken Chromophoren gehört.

Die Carboxylgruppe. Diese Gruppe spielt nur (im Verein mit einer orthoständigen Hydroxylgruppe) als Lackbildner bei einigen Beizenfarbstoffen eine Rolle. Als Farbentwickler kommt sie praktisch wohl nicht in Betracht; es sei aber doch erwähnt, daß sie positive Farbentwicklung bewirkt und daß die Salzbildung optisch den entgegengesetzten Effekt hat, als bei der Hydroxylgruppe.

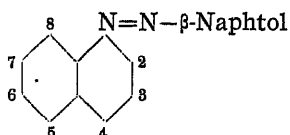
Die Sulfogruppe (SO_3H). Diese Gruppe, welche in ungezählten Farbstoffen vorkommt und daher praktisch eine sehr große Rolle spielt, verdankt ihre Bedeutung namentlich dem Umstand, daß sie einerseits die Aufnahme von Farbstoffen durch tierische Fasern erleichtert oder überhaupt erst ermöglicht und daß man andererseits durch ihre Anwesenheit in Azokomponenten zu Farbstoffen gelangen kann, die sonst nicht erhältlich wären. — Über den Einfluß, den die Sulfogruppe auf die Farbe ausübt, ist bis jetzt leider recht wenig bekannt. Tritt sie in basische Farbstoffe der Triphenylmethanreihe ein, dann erleiden dieselben eine Einbuße an Fülle und Brillanz ihrer Färbungen; beim Aminoazobenzol findet aber das Entgegengesetzte statt. Bei ihrem Eintritt in Oxyanthrachinone wirkt sie (meistens) geradezu als Auxochrom: Anthrarufin (1.5-Dioxyanthrachinon) z. B., das an sich kaum (beizen-)färbende Eigenschaften besitzt, wird durch Einführung von 2 Sulfogruppen[1] in einen wirklichen Farbstoff verwandelt[2]. Die größte Rolle spielt sie bei den Azofarbstoffen; doch läßt sich auch hier über den Einfluß, den sie auf die Farbe ausübt, nur wenig sagen. Die einzige systematische Untersuchung, bei welcher der optische Einfluß einer Sulfogruppe in den Stellungen 2—8 des Farbstoffs

---

[1] Diese treten wahrscheinlich in Orthostellung zu den Hydroxylgruppen ein.

[2] *Georgievics,* Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie, Jahrgang IV, S. 189.

N=N—β-Naphtol

8, 7, 6, 5, 4, 3, 2

bestimmt worden ist[1], hat folgendes Resultat ergeben: Die genannten Monosulfosäuren zeigen in Bezug auf die Farbe ihrer Schafwollfärbungen paarweise eine große Ähnlichkeit, und zwar bei SO_3H in 2 und 8, bei SO_3H in 4 und 5 und bei SO_3H in 6 und 7. Das erste Paar (SO_3H in Ortho und Peri zur Azogruppe) ist gelb, die andern (auch SO_3H in 3) sind rot. Die Farbe der Muttersubstanz wird durch den Eintritt einer Sulfogruppe in Stellung 4 am wenigsten (fast gar nicht), in Stellung 1.8 und 1.2 am meisten verändert[2]. Da alle diese Farbstoffe, mit Ausnahme der zwei gelbfärbenden 1.2 und 1.8, untereinander recht ähnlich sind, so wird es begreiflich, daß auch in anderen Fällen eine besondere Beeinflussung der Farbe von Azofarbstoffen durch die Sulfogruppe häufig nicht bemerkbar wird. Es sollte aber der starke Einfluß der Peri- und Orthostellung, auf welchen auch beispielsweise das verschiedene Verhalten der als R- und G-Säure bekannten Azokomponenten zurückzuführen ist[3], beim Suchen nach neuen Farbstoffen dieser Gruppe entsprechend berücksichtigt werden.

Da die Sulfogruppe sauern Chakakter verleiht und andererseits auch farbentwickelnd wirken kann, so wäre man versucht, zu glauben, daß sie als auxochrome Gruppe im *Witt*schen Sinne aufgefaßt werden könnte. Ein Vergleich mit der (ebenfalls saueren) Hydroxylgruppe zeigt aber, daß dies doch nicht statthaft wäre. Denn während das p-Oxyazobenzol

---

[1] *Georgievics,* M. f. Ch. 1900, 612.

[2] Bezüglich der näheren Details sei auf die Originalarbeit, die auch die Resultate der spektroskopischen Untersuchung enthält, verwiesen.

[3] *Georgievics-Grandmougin,* Farbenchemie, S. 54 und 103.

(dessen Affinität zu den Gespinstfasern allerdings gering ist) eine starke Eigenfarbe besitzt, ist die Farbstärke der Azobenzol-p-sulfosäure kaum größer als die des Azobenzols selbst; auch ist die Affinität dieser Sulfosäure tierischen Fasern gegenüber eine äußerst geringe.

Halogene spielen als Substituenten von Farbstoffen eine recht kleine Rolle; man benützt sie bei Eosinen und bei Küpenfarbstoffen. Sie bewirken meist positive Farbänderungen und es hat diese Wirkung, wie *Krüß* in einem speziellen Falle gezeigt hat, einen additiven Charakter. Man kann indessen nicht sagen, daß ihre optische Wirkung lediglich durch die Erhöhung des Molekulargewichts bedingt wird, denn dieselbe ist, wie schon früher einmal gesagt worden ist [1], auch von der Stelle, die sie im Moleküle eines Farbstoffs besetzen, abhängig. Als weitere Beispiele hiefür sei angeführt, daß ihr optischer Einfluß bei Azofarbstoffen am größten in Parastellung ist [2] und daß die Substitution von Indigo durch Brom in Stellung 6.6′ eine auffallend negative Farbänderung bedingt [3]. Daß die Bindungsverhältnisse auch hier eine Rolle spielen, zeigt sich übrigens schon bei den einfachsten Verbindungen: So z. B. zeigt das Jodion nur kontinuierliche Absorption, während Jodmethyl selektiv absorbiert.

Alkyle, Phenyl- und *Naphtyl*gruppen [4] treten als Substituenten in Aminogruppen, Methylgruppen auch als Kernsubstituenten, die Phenyl- und Naphtylgruppe auch als Kernbildner auf. In dem erstgenannten Fall wirken sie optisch stets in demselben Sinne, wie die betreffende Aminogruppe; in den anderen Fällen bewirken sie, allerdings nur bei Farb-

[1] Siehe den Abschnitt «Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Farbigkeit».

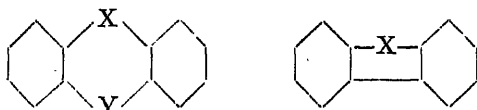
[2] *S. Weber,* M. f. Ch. *34,* 243.

[3] *P. Friedländer,* Ber. *42,* 765 (1909). — Der betreffende Farbstoff ist im Gegensatz zu seinen blauen Isomeren rotviolett.

[4] Siehe auch den Abschnitt «Allgemeines über die Abhängigkeit der Farbe von einzelnen Gruppen».

stoffen, immer nur positive Farbänderungen. Bemerkenswert ist hiebei, daß ihre Wirkung auch von ihrer Stellung im Farbstoffmoleküle abhängt (siehe die «Azogruppe»). Verhältnismäßig stark ist der optische Einfluß einer an den Methankohlenstoff tretenden Phenyl- (oder Naphtyl-)gruppe; Beispiele: p-Oxyphenylphtalid löst sich in Alkalien farblos, p-Oxydiphenylphtalid hingegen mit rotgelber Farbe[1]; Diaminodiphenylmethanfarbstoffe sind blau, die entsprechenden Diaminotriphenylmethanfarbstoffe hingegen grün. Im letzteren Falle bewirkt der Eintritt einer Phenylgruppe auch eine Stabilisierung der Farbe.

VIII. Verkettung und Ringbildung.

Hierher gehört: 1. Die Molekülverdoppelung durch eine Kernbindung; 2. Ringbildungen zwischen aromatischen Kernen, die schon durch eine zweiwertige Gruppe miteinander verbunden sind, und zwar *a)* durch Kernbindung, *b)* durch ein

Bindeglied; 3. die Angliederung von Benzolkernen.

Zu 1. gehörende Fälle findet man in der Gruppe der Azofarbstoffe. So ist z. B.

der Farbstoff: $C_6H_5N{=}N{-}$ Naphtolsulfosäure 1.4 rot;

« « $C_6H_4N{=}N{-}$ «
$|$
$C_6H_4N{=}N{-}$ « violett.

In diesem Falle (und es gibt deren viele) ist demnach, trotz (approx.) Verdoppelung des Molekulargewichts, eine nur unbedeutende positive Farbänderung eingetreten.

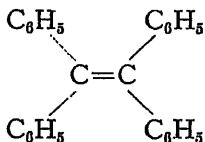
[1] Siehe auch den Abschnitt «Die Chinontheorie».

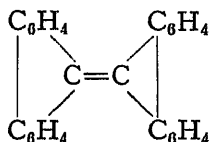
2. *Ringbildungen.* Die Wirkung, welche eine Ringbildung zwischen zwei aromatischen Kernen in optischer Hinsicht ausübt, ist sehr verschieden, so daß man nicht imstande ist, etwas Allgemeines hierüber zu sagen. Es kommt eben auf die Natur der Ringbildner an, die in ihrer farbentwickelnden Wirkung überdies nicht nur voneinander, wenn deren zwei vorhanden sind, sondern auch noch in den meisten Fällen von den in den Kernen befindlichen Substituenten abhängig sind.

Eine Ringbildung durch Kernbindung, entsprechend dem Schema

X → X

hat fast immer eine Farbentwicklung zur Folge: bei farblosen Stoffen tritt Farbe auf, farbige Stoffe erfahren eine positive Farbänderung. Beispiele:

$$(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$$

Tetraphenyläthylen ist *farblos;*

$$(C_6H_4)_2C=C(C_6H_4)_2$$

Bisbiphenylenäthen ist *rot;*

$C_6H_5-CO-C_6H_5$

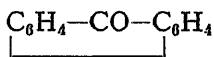
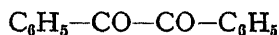
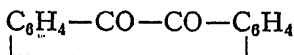
Benzophenon ist *farblos;*

$C_6H_4-CO-C_6H_4$ (die beiden C_6H_4 verbunden)

Fluorenon ist *gelb;*

$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$

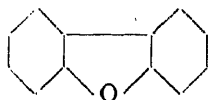
Benzyl ist *gelb;*

$C_6H_4-CO-CO-C_6H_4$ (die beiden C_6H_4 verbunden)

Phenanthrenchinon ist *orangerot.*

Tritt aber ein solcher Ringschluß bei Azobenzol ein, dann findet eine *negative* Farbänderung statt; denn die Verbindung

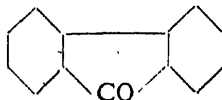
$C_6H_4N{=}N{-}C_6H_4$ (Diphenylenazon, Phenazon)[1] besitzt eine «hellgrünlichgelbe» Farbe, während Azobenzol orangerot ist.

Anschließend hieran seien noch folgende Beispiele angeführt:

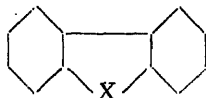
O

Diphenylenoxyd ist *farblos*

NH

Carbazol ist *farblos*

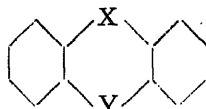
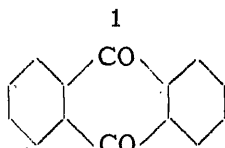
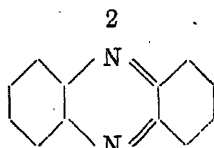
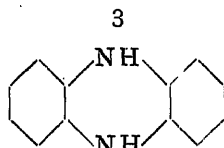
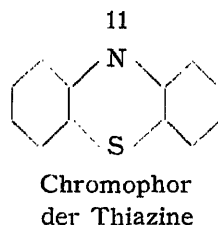
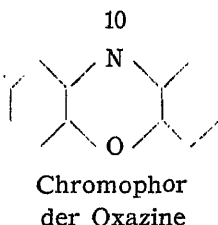
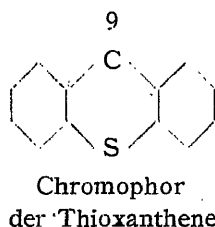
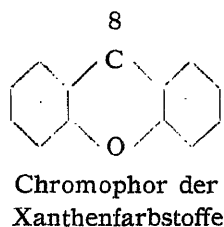
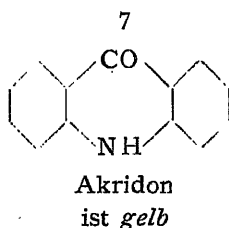
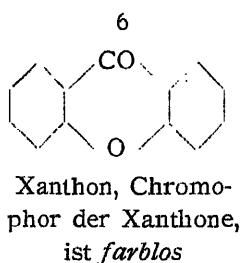
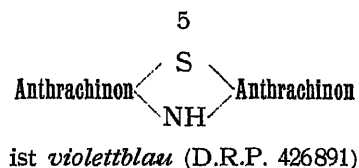
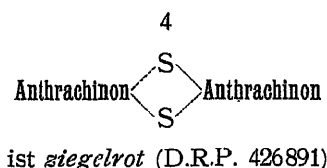
CO

Fluorenon ist *gelb*

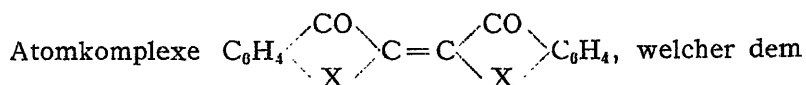
aus welchen sich ergibt, daß bei den Ringen, die dem Typus

X

entsprechen, die CO-Gruppe als Chromophor stärker wirkt als Sauerstoff und die Imidgruppe.

Viel wichtiger sind aber die der Formel

X

Y

(Y gleich oder verschieden von X) entsprechenden Ringe, da die meisten derselben als Chromophore in wichtigen Farbstoffgruppen auftreten:

1	2	3
CO CO	N N	NH NH
Anthrachinon, Chromophor der Anthrachinonfarbstoffe, ist *gelb*	Phenazin, Chromophor der Azine, ist *gelb*	Dihydrophenazin ist *farblos*

[1] *E. Täuber,* Ber. *24,* 3081 (1891).

Aus diesen und früher gegebenen Beispielen lassen sich einige Schlüsse in Bezug auf die farbentwickelnden Eigenschaften der als Ringbildner auftretenden Gruppen und Elemente ziehen. Wir sehen, daß die NH-Gruppen im Dihydrophenazin optisch von geringerer Wirkung sind als die Azingruppe und das Chromophor des Anthrachinons (Beispiele 3, 2, 1). Dagegen zeigen die Beispiele 6, 7, 4, 5, daß die NH-Gruppe stärker als Sauerstoff und Schwefel und in Kombination mit der CO-Gruppe etwa ebenso stark wie eine CO-Gruppe (Vergleich von 7 und 1) zu wirken vermag. — Will man aber die hier gemachten Erfahrungen in anderen, komplizierteren Fällen verwerten, dann findet man das bestätigt, was oben über die optische Wirkung der Ringbildner gesagt worden ist. Die Dihydrophenazingruppe z. B. ist im

Dihydrophenazin selbst (und auch in den Azinfarbstoffen) als Chromophor nicht erkennbar, während sie als Ring zwischen zwei Anthrachinonkernen einen tiefblauen Farbstoff, das Indanthren[1] erzeugt. Das Verhältnis, in welchem die NH-Gruppe, Schwefel und Sauerstoff in Bezug auf ihre optische Wirkung zueinander stehen (Beispiele 4, 5, 6, 7), findet man aber in einem anderen, komplizierteren Fall, bei Indigofarbstoffen, unverändert wieder. Wenn man nämlich in dem Atomkomplexe $C_6H_4\left\langle{CO \atop X}\right\rangle C=C\left\langle{CO \atop X}\right\rangle C_6H_4$, welcher dem Indigo zugrunde liegt, den Ringbildner X der Reihe nach durch NH, S, O ersetzt, so erhält man im ersten Fall Indigoblau, im zweiten Thioindigorot und im dritten einen gelben Stoff (Oxindigo). Auch in anderen Fällen, in einigen Farbstoffgruppen, deren Chromophore in der oben gegebenen Zusammenstellung angeführt worden sind (8, 9, 10, 11), ergibt sich aus dem Vergleich der einander entsprechenden Farbstoffe, daß die optische Wirkung von Schwefel größer ist als die von Sauerstoff. Die Wirksamkeit von Stickstoff ist erheblich geringer, wie man aus dem Vergleich der Safranine mit den entsprechenden Thiazinen und Oxazinen einerseits, durch Vergleich der Akridinfarbstoffe mit den Pyroninen andererseits ersehen kann. Die als Chromophore fungierenden Ringe der genannten Farbstoffklassen sind aber auch noch in anderer Hinsicht sehr interessant. *Sie bewirken nämlich neben einer Stabilisierung der Farbe eine negative Farbänderung und das Auftreten von Fluorescenz.* Es ergibt sich dies zum Beispiel aus dem Vergleich des Fluoresceins mit Phenolphtalein:

---

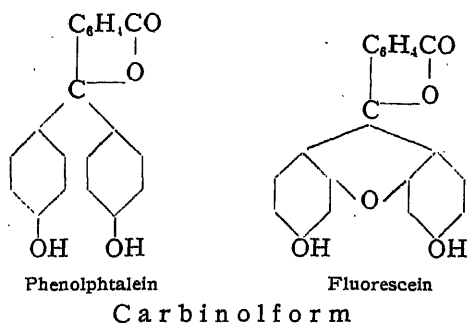
[1] Siehe auch den Abschnitt «Farben höherer Ordnung».

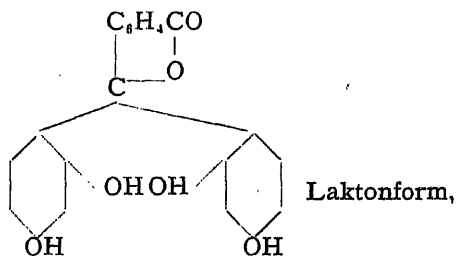
C_6H_4CO | O | C | OH OH

Phenolphtalein

C_6H_4CO | O | C | O | OH OH

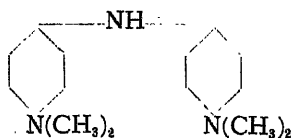
Fluorescein

C a r b i n o l f o r m

Phenolphtalein zeigt nur in alkalischen Lösungen eine *rote* Farbe von geringer Beständigkeit, ohne Fluorescenz. Fluorescein dagegen besitzt eine starke Körperfarbe, die *gelb* ist, und zeigt starke Fluorescenz. Ein analoges Verhältnis zeigt sich auch zwischen Fluorescein und der Verbindung

C_6H_4CO | O | C | OH OH | OH OH — Laktonform,

welche bei seiner Darstellung als Zwischenprodukt entsteht; dieselbe löst sich in Alkali *blau,* ohne Fluorescenz. In diesem Falle bewirkt demnach die Ringbildung durch Abspaltung von Wasser aus zwei Hydroxylgruppen das Auftreten der für das Fluorescein charakteristischen Eigenschaften (s. o.). Bei einfachen gelben Stoffen bewirken solche Ringbildungen durch Anhydrisierung, wie *Stobbe*[1] gefunden hatte, ein Verschwinden der Farbe.

Die hier geschilderten Verhältnisse findet man nun auch bei anderen Farbstoffgruppen, die ähnliche Ringe enthalten,

[1] Ann. Chem. *349,* 349.

wie man aus dem Vergleich der Pyronine und Akridine mit den entsprechenden Farbstoffen der Diphenylmethanreihe[1] und aus dem Vergleich des Bindschedlerschen Grün[1]

Leukobase

mit den entsprechenden Thiazinen, Oxazinen und Azinen ersehen kann. In allen diesen Fällen tritt, wie schon erwähnt, eine Stabilisierung der Farbe, eine negative Farbänderung und die Neigung zur Fluorescenz ein.

Daß die im obigen besprochenen Ringe Fluorescenz bedingen, ist schon vor längerer Zeit von *Rich. Meyer*[2] erkannt worden. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, ***daß das Auftreten von Fluorescenz in diesen Fällen vielleicht nicht direkt durch die Ringbildung, sondern durch den Eintritt einer negativen Farbänderung bedingt sein könnte!*** Als Stütze dieser Vermutung sei folgendes angeführt: 1. Bei Anthrachinon und seinen Derivaten ist, von einzelnen Fällen abgesehen, Fluorescenz nicht wahrnehmbar, während sie bei den Derivaten des Anthracens eine gewöhnliche Erscheinung ist[3]. 2. Die Substitution der Wasserstoffe der Aminogruppe durch Alkyl oder Phenyl bewirkt bekanntlich eine positive Farbänderung; die Phenylgruppe wirkt am stärksten, dann folgt die Äthyl- und schließlich die Methylgruppe. Bei dem Übergang: Phenylderivat ⟿ Äthylderivat ⟿ Methylderivat findet demnach eine negative Farbänderung statt und in derselben Reihenfolge nimmt auch die Fluorescenz zu, wie *Formánek* bei Thiazinfarbstoffen beobachtet hat[4]. Das Ver-

[1] Unbeständige Farbstoffe, ohne Fluorescenz.
[2] Zeitschrift für physikalische Chemie *24,* 468 (1897).
[3] *C. Liebermann,* Ber. *13,* 913 (1880).
[4] Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie 1905, S. 38.

schwinden der Fluorescenz beim Phenylieren von basischen Farbstoffen[1] wäre demnach erklärlich. In Übereinstimmung damit steht auch eine Beobachtung von *R. Meyer,* derzufolge die Fluorescenz mit der Zahl und der Masse der substituierenden Gruppen abnimmt[2]. 3. Sehr viele Stoffe werden bei starken Temperaturerniedrigungen, welche bekanntlich[3] ganz allgemein negative Farbänderungen bewirken, fluorescierend[4].

Es ist demnach wahrscheinlich, daß Fluorescenz und negative Farbänderung in Beziehung zueinander stehen[5].

3. *Angliederung von Benzolringen.* Der einfachste und wichtigste Fall, der hierher gehört, ist der Ersatz von Benzolkernen durch Naphtalinkerne. Weitere Angliederungen von Ringen kommen nur in der Gruppe der Anthrachinonfarbstoffe vor, sind hier aber technisch sehr wichtig. Im allgemeinen wird dadurch die Farbigkeit verstärkt, wobei aber, wie schon *H. Kauffmann* erkannt hat[6], die angegliederten Ringe nicht etwa bloß durch die Vergrößerung des Moleküls, sondern infolge ihrer Natur wirksam sind. So ist z. B. Nitrobenzol farblos, während das durch Angliederung eines Ringes daraus entstehende Nitronaphtalin eine gelbe Farbe besitzt. Die Homologen des Nitrobenzols von gleich großem Molekulargewicht sind aber farblos.

---

[1] ibidem.

[2] Zeitschr. f. phys. Chemie *24,* S. 482 (1897).

[3] Siehe auch «Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Farbe».

[4] *A. Heiduschka,* C. B. 1907, I, S. 572.

[5] In diesem Zusammenhange sei auch an die *Stoke*sche Regel erinnert, zufolge welcher das Fluorescenzlicht namentlich durch die stärker brechbaren Strahlen (die blauen und violetten) hervorgerufen wird.

[6] «Die Auxochrome», S. 18.

IX. Einwirkung von starken Säuren auf Farbstoffe. Oxoniumsalze. Halochromie.

Es ist schon lange bekannt, daß Farbstoffe beim Auflösen in starken Säuren, namentlich in konzentrierter Schwefelsäure, sehr verschiedene Farben annehmen, die häufig so charakteristisch sind, daß sie zu analytischen Zwecken verwendet werden können. Es gilt dies namentlich für die Triphenylmethanfarbstoffe, Safranine, Azofarbstoffe und Oxyanthrachinone. Viele Farbstoffe, namentlich Azofarbstoffe und Oxyanthrachinone, zeigen in diesen Lösungen ein sehr charakteristisches Spektrum, so daß bei spektroskopischen Untersuchungen zur Identifizierung von Farbstoffen häufig Schwefelsäure das geeignetste Lösungsmittel ist. In manchen Fällen zeigen diese Säureverbindungen auch ein hervorragendes Kristallisationsvermögen und sind daher auch schon wiederholt zur Isolierung bezw. Reindarstellung von Farbstoffen verwendet worden[1].

Wie schon bei Besprechung der Aminogruppe angeführt worden ist, tritt bei der Einwirkung von starken Säuren bei basischen Triphenylmethanfarbstoffen ein auffallender Farbwechsel, eine starke negative Farbänderung ein, indem alle vorhandenen Aminogruppen durch Umwandlung in die gesättigte Gruppe $\overset{-NR_2}{\underset{H\quad X}{\diagup\diagdown}}$ ihrer auxochromen Eigenschaften beraubt werden. Interessante Farbwechsel zeigen hiebei auch Safranin und andere Azine. Wenn man nämlich zu einer wässerigen Lösung von Safranin steigende Mengen einer starken Säure zufügt, so wird sie zuerst blau, dann grün;

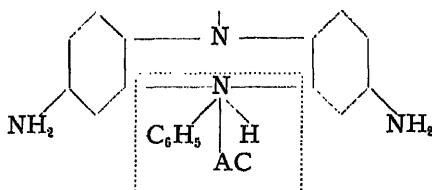
[1] *A. G. Perkin* und *L. Pate,* Ber. Ref. 1895, 918 (Verbindungen gelber natürlicher Farbstoffe mit Säuren). *Georgievics,* M. f. Ch. 1899, 188 (Pyrogallolsuccinein).

und wenn man schließlich zu einer Lösung von Safranin in konzentrierter Schwefelsäure etwas rauchende Säure hinzufügt, so geht die grüne Farbe in Rot über. Man ist wohl zur Annahme berechtigt, daß auch hier eine schrittweise Ausschaltung der basischen Gruppen als Auxochrome stattfindet, und es könnte demnach dieser eigentümliche Farbwechsel in folgender Weise erklärt werden: Durch die ersten Anteile der Säure wird die Azoniumgruppe optisch unwirksam gemacht und es tritt die blaue Farbe des Phenylenblaus auf, dessen Atomkomplex ja, wie aus der nachstehenden Formel ersehen werden kann, im Safranin enthalten ist. Zu-

N

N

NH_2 C_6H_5 H NH_2

AC

gunsten dieser Erklärung spricht der Umstand, daß nur jene (roten) Azine, welche zwei Aminogruppen und zwar in derselben Stellung wie das Phenosafranin enthalten, durch Säure blau werden. Bei Monamino-Derivaten, wie Aposafranin, tritt daher diese Blaufärbung nicht auf. Daß dieses Blau tatsächlich mit der Farbe des Phenylenblaus übereinstimmt, ist kürzlich von *F. Kehrmann, E. Havas* und *E. Grandmougin* gezeigt worden [1]. Bei weiterer Vermehrung der Säuremenge, die, wie erwähnt, zu Grün und Rot führt, werden auch die Aminogruppen als Auxochrome ausgeschaltet, und es kann nur mehr der Atomkomplex des Phenazins, bezw. Hydrophenazins optisch zur Wirkung gelangen. Tatsächlich wird auch Hydrophenazin durch konzentrierte Schwefelsäure grün, bei mehr Säure rot [2], wie schon seit längerer Zeit bekannt

[1] Ber. *46,* 2802 (1913).

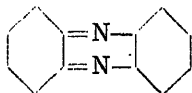
[2] *C. Ris,* Ber. 19, S. 2207. Bezüglich einer andern Erklärung dieses Farbenwechsels siehe die letzte Fußnote.

ist. Einige weitere Farbänderungen dieser Art seien im folgenden angeführt:

Bei Behandlung mit Schwefelsäure von steigender Konzentration wird ein Dimethylisorosindulin blaugrün—braun[1]; ein Nitrorosindulin rot—blaugrün—gelbgrün[2]; Isorosindulin Nr. 7 violett, orangegelb, braunrot[3]. In allen diesen Fällen tritt zuerst eine positive, dann eine negative Farbänderung[4] auf. Hiebei findet auch Salzbildung am Azinstickstoff statt, wobei =N— in die Gruppierung

=N—
H AC

überführt wird, die, wie man mit Recht annimmt, positive Farbänderungen bedingt[5]. So ist z. B. Phenazin

=N—
=N—

gelb, sein salzsaures Salz aber orange. Diese Erkenntnis darf indessen nicht zur Erklärung jener Farbänderungen benützt werden, welche bei der Salzbildung von Fuchsoniminen und ähnlicher Verbindungen stattfindet[6].

Außerordentlich mannigfach sind die Farberscheinungen, die beim Auflösen von Azofarbstoffen in konz. Schwefelsäure auftreten[7]. Jene, die nur Benzolkerne enthalten, geben (falls sie keine Nitrogruppen oder den Diphenylaminrest enthalten)

---

[1] *F. Kehrmann* und *W. Helwig*, Ber. *30*, 2629 (1897).

[2] Ders. und *O. Feder*, ib., S. 2637.

[3] Ders. und *M. Rawinson*, ib. *32*, 927 (1899).

[4] Siehe diesbezüglich auch das Kapitel «Farben höherer Ordnung».

[5] *F. Kehrmann* nennt diese Erkenntnis «Gesetz der Farbvertiefung bei der Salzbildung chromophorer ungesättigter Gruppen». Ber. *41*, 2340, 3396 (1908); *46*, 3036 (1913).

[6] Siehe «Neuere Anschauungen über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe».

[7] Das reiche Tatsachenmaterial, das hierüber existiert, findet man in den Farbstofftabellen von *G. Schultz*. Bezüglich spektroskopischer Untersuchung siehe *Grebe*, Zeitschrift für physikalische Chemie *10*, 673 (1893).

nur gelbe bis braune Färbungen; bei den anderen treten alle möglichen Farben auf. Die positiven Farbänderungen, welche der Ersatz von Benzolkernen durch Naphtalinkerne in dieser Farbstoffklasse bedingt, tritt in diesen Schwefelsäurelösungen meist viel stärker in Erscheinung, als bei den Farbstoffen selbst. Sehr stark werden diese Farbänderungen durch die Anwesenheit von Nitro- oder Sulfogruppen beeinflußt, wobei auch die Stellung dieser Gruppen eine große Rolle spielt. Es ist dies recht auffällig im Hinblick auf den Umstand, daß man bei dieser Reaktion zunächst wohl nur an eine Salzbildung in den Azogruppen als Ursache der Farbänderung denken möchte. Veränderungen, die in einem Teil des Moleküls stattfinden, bleiben eben wahrscheinlich niemals auf diesen Teil beschränkt. Irgend eine Gesetzmäßigkeit konnte aber bisher nicht ermittelt werden [1].

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß starke Säuren auch mit *stickstofffreien* Farbstoffen, wie Aurin, Quercetin und andern natürlichen gelben Farbstoffen, lose salzartige Verbindungen geben, und es ist wahrscheinlich, daß auch beim Auflösen von Oxyanthrachinonen in konzentrierten starken Säuren (Schwefelsäure) solche Verbindungen gebildet werden. Daß diese, meist sehr lebhaft gefärbten Lösungen zur Unterscheidung und Identifizierung von Farbstoffen häufig gut verwendbar sind, ist schon erwähnt worden. Man kann z. B. auf diese Weise die Trioxyanthrachinone 1.2.5 und 1.2.8 sowohl voneinander wie auch von den sehr ähnlichen Farbstoffen Alizarin, Purpurin, Flavo- und Anthrapurpurin leicht unterscheiden [2]. Oxyanthrachinone überhaupt zeigen in diesen Lösungen größere Farbunterschiede als in

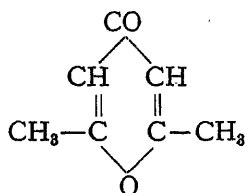
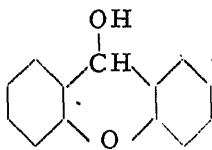
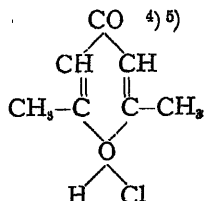
[1] Die in der Literatur verbreitete Angabe betreffend die Beziehungen zwischen der Stellung der Sulfogruppen bei roten Disazofarbstoffen und ihrer Lösungsfarbe in konzentr. Schwefelsäure (*Georgievics-Grandmougin,* Lehrbuch, S. 115) ist nicht durchwegs richtig.

[2] Unveröffentlichte Beobachtungen.

alkalischen Lösungen. Andererseits lösen sich manche Oxyanthrachinone in konzentrierter Schwefelsäure mit nahezu gleicher Farbe, z. B. 1.4-, 1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon[1]. — Da in den alkalischen Lösungen dieser Farbstoffe ihr wahres Chromophor am besten entwickelt erscheint, so wäre eine vergleichende spektroskopische Untersuchung aller dieser Lösungen (der alkalischen und der sauern) sehr wünschenswert[2], da man auf diese Weise ermitteln könnte, ob die in den sauern Lösungen enthaltenen, optisch wirksamen Atomgruppierungen von den wahren Chromophoren dieser Farbstoffe prinzipiell verschieden sind oder nicht.

Die Frage nach der Konstitution dieser merkwürdigen Säureverbindungen wurde erst bei der Auffindung der Säuresalze des Dimethylpyrons und Xanthydrols gestellt und mit Erfolg studiert. Das erstere gibt nach *J. N. Collie* und *Th. Thickle*[3] mit Salzsäure ein «Oxoniumsalz» (bei Annahme

CO
CH CH
CH_3—C C—CH_3
O
Dimethylpyron

OH
CH
O
Xanthydrol

CO [4] [5]
CH CH
CH_3—C C—CH_3
O
H Cl

eines vierwertigen Sauerstoffs), während das farblose Xanthydrol mit Mineralsäuren Salze gibt, die eine gelbe Farbe

---

[1] Unveröffentlichte Beobachtungen.

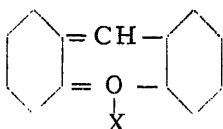
[2] Experimentelles Material hiezu ist zum Teil schon vorhanden, s. *R. Meyer* und *O. Fischer*, Ber. *46*. S. 85 (1913).

[3] Journ. Chem. Soc. 1899, S. 170.

[4] Siehe auch *A. Werner*, Ann. Chem. *322*, 261.

[5] Die Annahme, daß sich die Säure an den ätherartig gebundenen Brücken-Sauerstoff anlagert, ist im Hinblick auf die *Pfeiffer*schen Arbeiten (Ann. Chem. *412*, S. 287 [1916]) wahrscheinlich nicht richtig.

besitzen und einer Formel entsprechen sollen, die einen orthochinoiden Benzolkern enthält:

```
  /\        /\
 |  |=CH–  |  |
 |  |=O –  |  |
  \/   |    \/
       X
```

Durch die Entdeckung dieser Salze (deren Entstehung an die Triphenylmethanfarbstoffe erinnert) durch *A. Werner*[1], noch mehr aber durch die schönen und umfassenden Untersuchungen von *F. Kehrmann*[2], ist man zu der Ansicht gelangt, daß in einer Reihe von Farbstoffgruppen, wie in den Thiazin- und Oxazinfarbstoffen und Phtaleinen, die man früher allgemein (und auch heute noch zum Teil) als parachinoid konstituiert aufgefaßt hatte, orthochinoide Kerne enthalten seien.

Während man in diesen Fällen hauptsächlich den Mechanismus der Salzbildung ins Auge gefaßt hatte, trat bei andern Forschungen das Entstehen einer Farbe bei Einwirkung starker Säuren auf farblose Stoffe in den Vordergrund des Interesses. Diese Erscheinung wurde von *A. Baeyer* und *V. Villiger*, welche dieselbe «Halochromie»[3] genannt haben, bei Triphenylcarbinolen, Dibenzalaceton und ähnlichen Verbindungen in eingehender Weise studiert, da sie vermuteten, daß man auf diesem Wege vielleicht zu einem näheren Einblick in die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe gelangen könnte[4]. Von besonderem Interesse sind hiebei die von den genannten Forschern untersuchten Anisyl- und p-Halogentriphenylcarbinole. Die ersteren zeigen beim Auflösen in konz. Schwefelsäure sehr interessante Färbungen, wie man aus der folgenden Tabelle[5] entnehmen kann:

---

[1] Ber. *34,* 3300 (1901). [2] Ann. Ch. *372,* 287, 261.
[3] Ber. *35,* S. 1190 (1902).
[4] ib. *34,* 2679; *35,* 1190, 3013; *36,* 2774; *38,* 582, 569, 1156.
[5] ib. *35,* 3021 (1902); s. a. *Kauffmann,* ib. *45,* 785.

	Lösung in konz. Schwefelsäure:
Triphenylcarbinol	zitronengelb
Mono-p-Anisylcarbinol	orange
Di- « «	rotorange
Tri- « «	orangerot
Tri- m- «	hellkirschrot
Tri- o- «	intensiv blauviolett.

Diese Tabelle ist sehr lehrreich, denn sie zeigt, daß auch hier die Farbe durch Substituenten, und zwar auch in der für indifferent gehaltenen Metastellung, in gesetzmäßiger Weise beeinflußt wird. Und da sich auch bei den p-Halogenderivaten des Triphenylcarbinols die erwartete Verschiedenheit der optischen Wirkung von Chlor und Jod zeigt, so muß man schließen, daß diese Halochromieerscheinungen, ähnlich wie die Farbe der Farbstoffe durch Auxochrome, von dem Zustand der Gruppen $C_6H_4OCH_3$ (bezw. C_6H_4-Halogen) abhängig sind. *A. Baeyer* war auch anfangs der Meinung, daß die Säuresalze der Triphenylcarbinole und die Triphenylmethanfarbstoffe gleich konstituiert wären — er hatte in beiden Fällen eine eigenartige Valenz des Methankohlenstoffs, eine «Carboniumvalenz» (~~~~~~) als Ursache der Farbe angenommen. Später[1] glaubte er aber doch annehmen zu müssen, daß das Auftreten von Farbe in der Gruppe des Triphenylmethans durch zwei verschiedene Ursachen bedingt werde: Bei Triphenylcarbinol und seinen oben genannten Derivaten durch die Carboniumvalenz; bei den Farbstoffen durch eine chinoide Gruppe. — Beide Anschauungen sind wahrscheinlich nicht richtig. Denn die in der obigen Tabelle verzeichneten Halochromieerscheinungen zeigen recht deutlich, daß die auftretenden Farben von jeder einzelnen $C_6H_4OCH_3$-Gruppe in bestimmter Weise beeinflußt werden und daß demnach ihre Verschiedenheit nicht durch die Annahme einer «Carboniumvalenz» allein, die ja in allen Fällen die gleiche

[1] Ber. *38,* 574 (1905): *40,* 3087 (1907).

sein soll, erklärt werden kann. Die andern drei Valenzen des Methankohlenstoffs können von den Änderungen in den einzelnen Kernen nicht unbeeinflußt bleiben. Bezüglich der zweiten Annahme sei auf einen späteren Abschnitt verwiesen[1].

Von andern Beobachtungen, die auf diesem Gebiet gemacht worden sind, sei noch angeführt, daß nach *Kurt H. Meyer*[2] alle Chinone die Erscheinung der Halochromie zeigen und daß, wie *Stobbe*[3] gefunden hat, die Anlagerungsprodukte von Säuren an ungesättigte Ketone um so intensiver farbig sind, je stärker die Säure ist. Dies erinnert an das Verhalten des Alizarins gegenüber alkalischen Lösungsmitteln, da auch hier die Lösungsfarbe in starken Basen, wie Natron- oder Kalilauge, erheblich positiver ist als jene, die beim Auflösen in Ammoniak oder Pyridin auftritt[4], und es wird vielleicht auch möglich sein, bestimmtere Zusammenhänge zwischen den Halochromieerscheinungen und den Farben der wirklichen Farbstoffe aufzufinden.

Die sehr wünschenswerte Aufklärung dieser Verhältnisse wird, wie schon bei Besprechung des Verhaltens der Oxyanthrachinone gegen konzentrierte Schwefelsäure gesagt worden ist, wahrscheinlich nur durch eine eingehende vergleichende spektroskopische Untersuchung der hydroxylierten Farbstoffe (Aurine, Phtaleine, Oxyanthrachinone etc.) in alkalischer und saurer Lösung zu erreichen sein.

Schließlich sei auch erwähnt, daß sowohl *Kehrmann*[5] wie *Gomberg*[6] die oben genannten farbigen Derivate des Triphenylcarbinols, entgegen der Ansicht von *A. Baeyer*, als chinoide Verbindungen auffassen.

---

[1] «Neuere Ansichten über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe».

[2] Ber. *41,* 2568 (1908). [3] Ann. Ch. *370,* 93.

[4] Unveröffentlichte Beobachtung.

[5] Ber. *34,* 3815 (1901). [6] ib. *40,* 1847 (1907).

X. Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Farbe.

Bei dem Studium der Farbe spielen die Lösungsmittel schon deshalb eine Hauptrolle, weil man solche Untersuchungen im festen Zustand nur recht schwer und unvollkommen durchführen kann. Bei Farbstoffen, welche Oberflächenfarben besitzen, würde man auch irreführende Resultate erhalten.

Betrachtet man den Einfluß, den der Vorgang der Auflösung auf die Farbe ausübt, so bemerkt man zunächst, daß er bei Verbindungen mit stark entwickelter Farbigkeit in den weitaus meisten Fällen gering ist. Dagegen ist dieser Einfluß bei schwachfarbigen Stoffen und bei solchen, die das Bestreben haben, farbig zu werden, sehr bedeutend. Die folgenden Erörterungen beziehen sich daher hauptsächlich auf solche Verbindungen, die keine wirklichen Farbstoffe sind.

Im allgemeinen bewirkt der Lösungsvorgang, namentlich bei Anwendung von Wasser oder Alkohol als Lösungsmittel, eine Verstärkung der Farbe, die manchmal sehr bedeutend sein kann; und außerdem auch eine Verschiebung der Absorptionsbande gegen Rot. So löst sich z. B. die im festen (und reinem) Zustand fast farblose Pikrinsäure in Wasser und Alkohol mit intensiv gelber Farbe. Dabei ist die Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel außerordentlich verschieden. Immerhin zeigt sich aber eine gewisse Regelmäßigkeit in der Abstufung, die etwa der Reihenfolge: Wasser, Alkohol, Äther, Benzol u. a. «indifferente» Lösungsmittel, entspricht. In manchen Fällen sind die Lösungen in Wasser und Alkohol am intensivsten gefärbt [1], in andern ist es gerade umgekehrt [2]. Manchmal ist die Abhängigkeit der Lösungsfarbe von der Natur des Lösungsmittels so groß, daß man

[1] *Hantzsch,* Ber. *40,* 1556 (1907).

[2] *Hantzsch* und *W. H. Glover,* ib. *39,* 4153 (1906).

nach *A. Hantzsch* und *F. Staiger*[1] geradezu von einer «auxochromen» Wirkung derselben sprechen könnte. Es kann sich nämlich ein Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln auch mit ganz verschiedener Farbe lösen, was z. B. bei Jod schon lange bekannt ist. In vereinzelten Fällen kann endlich auch in ein und demselben Lösungsmittel beim Verdünnen eine Änderung der Intensitätsverhältnisse der Absorptionsstreifen[2] oder selbst eine Änderung des ganzen Spektrums[3] eintreten. Glücklicherweise sind dies bei Farbstoffen nur Ausnahmsfälle; es ist m. a. W. das *Beer*sche Gesetz, das den Einfluß der Konzentration auf die Lichtabsorption regelt, für Farbstoffe im allgemeinen gültig. Hierauf beruhen ja bekanntlich die kolorimetrischen Bestimmungen.

Die Wirkung des Lösungsmittels wird natürlich zunächst eine physikalische sein, in den meisten Fällen wird aber auch eine chemische Wirkung stattfinden. Von den physikalischen Einflüssen scheint namentlich das Brechungsvermögen des Lösungsmittels von Bedeutung zu sein: Es sollen nach der *Kundt*schen Regel mit steigendem Brechungsvermögen die Absorptionsbanden gegen Rot verschoben werden. Doch hat diese Regel, wenn überhaupt, so nur dann Gültigkeit, wenn keinerlei chemische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff statt hat. Interessante Beziehungen zwischen dem Brechungsvermögen des Lösungsmittels und der Entfernung von Haupt- und Nebenstreifen im Spektrum hat *J. Formánek* beobachtet. Bei einer Anzahl von basischen Triphenylmethanfarbstoffen z. B. gilt die folgende Regel: Je größer das Brechungsvermögen, um so geringer ist die Entfernung von Haupt- und Nebenstreifen[4]; bei den (nicht basischen) Eosinen gilt das Umgekehrte[5].

---

[1] ib. *41,* 1204 (1908).
[2] *J. Formánek,* Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 1905, 239.
[3] Ders. ib. 1903, 379.
[4] Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie 1903, S. 478.
[5] ib. 1903, S. 369; s. a. ib. 1903, S. 370, 371, 375, 376.

Beim Lösungsvorgang kommen aber, wie man heute annimmt, hauptsächlich *chemische* Wirkungen in Betracht. Die am nächsten liegende Annahme, daß hiebei Verbindungen mit dem Lösungsmittel entstehen, ist in manchen Fällen direkt oder indirekt als zutreffend erwiesen worden. Da diese Verbindungen (Solvate) leicht zersetzlich sind, so wird, wenn sie eine andere Farbe als der gelöste Stoff besitzen, auch die Farbe solcher Lösungen von der Temperatur mehr oder weniger stark abhängig sein. Manche Azokörper, Diketone und andere farbige Stoffe geben, wie *Hantzsch* und *W. H. Glover*[1] gefunden haben, beim Lösen in Wasser oder Alkohol farblose Verbindungen mit dem Lösungsmittel. Erhitzt man diese Lösungen, so werden sie dunkler, beim Abkühlen wieder hellfarbig. Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche bei gewöhnlicher Temperatur violett sind, werden bei starker Abkühlung braun[2] etc. *Solche Farbänderungen treten aber auch auf, wenn ein associierter Stoff in einfachere Moleküle zerfällt:* Farblose Nitrosoverbindungen werden durch Übergang in den monomolekularen Zustand beim Schmelzen oder Auflösen blau bis grün; Stickstofftetroxyd wird beim Erhitzen braun, usw. Und auch die so auffallende Vielfarbigkeit von Jod[3], das sich in Alkohol und Äther mit brauner, in Benzol mit roter, in Schwefelkohlenstoff mit violetter und in Tetrachlorkohlenstoff mit blauer Farbe auflöst, ist vielleicht auf diese Ursache zurückzuführen. — Jedenfalls verdient dieser Faktor eine ernstliche Berücksichtigung, da es im Hinblick auf die Arbeiten von *Jones* wahrscheinlich geworden ist, daß die Association bei festen Stoffen sehr häufig vorkommen dürfte.

Geht man von dem für organische Verbindungen geltenden Grundsatz aus, daß die Farbigkeit durch einen ungesättigten

[1] Ber. *39*, 4153 (1906).

[2] *E. Wiedemann*, Wied. Ann. *41*, 299 (1890).

[3] *E. Beckmann* und *A. Stock*, Zeitschrift f. physik. Chemie *17*, 107 (1895); *G. Krüß* und *E. Thiele*, Zeitschrift f. anorg. Cemie *7*, 52 (1894); *Waentig*, Zeitschr. f. physik. Chemie *68*, 513.

Zustand der betreffenden Stoffe bedingt wird, dann ist die Annahme einer Solvatbildung als Ursache des Auftretens von Farbe beim Auflösen auch weniger wahrscheinlich als die einer Dissoziation, da ja durch die Verbindung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel eine Absättigung seiner Affinitäten eintritt. Eine Grenze zwischen dem Vorgang der Dissoziation und jenem der Solvatbildung gibt es natürlich nicht; es wird je nach der Größe der chemischen Affinität zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel entweder die Bildung einer wirklichen chemischen Verbindung, oder Adsorption, oder endlich, bei geringster Affinität, nur ein Zerfall in einfachere Moleküle beim Auflösen stattfinden. Wenn demnach ein Stoff in zwei verschieden stark dissozierend wirkenden Lösungsmitteln aufgelöst wird, dann kann es geschehen, daß er in dem einen Lösungsmittel, das stärker dissozierend wirkt und demnach auch eine größere chemische Affinität zu dem Stoff besitzt, trotzdem eine geringere Farbentwicklung erfährt, als in dem zweiten; dann nämlich, wenn es im ersten Fall zu einer Solvatbildung kommt.

Diese Vorstellungen bieten die Möglichkeit einer neuen Erklärung der früher angeführten auffallenden Farberscheinungen beim Auflösen. Und auch die Schwachfarbigkeit mancher Nitrophenole, wie Pikrinsäure, und ihr Verhalten beim Auflösen und Erhitzen dieser Lösungen würde durch die Annahme, daß diese Stoffe im festen Zustand assoziiert sind, eine einfache Erklärung finden. — Beim Auflösungsprozeß ist die Dissociation wahrscheinlich eine viel allgemeinere Erscheinung, als die Bildung von Solvaten; denn sie ist hiebei, wenn die betreffenden Stoffe assoziiert sind, wahrscheinlich immer der primäre Vorgang, welcher die Bildung von Solvaten erst ermöglicht und auch als der Vorläufer der elektrolytischen Dissoziation betrachtet werden muß. Jedenfalls kommen Dissoziation und Solvatbildung in erster Linie in Betracht, wenn es sich um die Erklärung von Farbänderungen beim Auflösen handelt. Vielleicht steht damit auch die Tat-

sache im Zusammenhang, daß von allen physikalischen Konstanten der Lösungsmittel nur die Dielekrizitätskonstante[1] in Beziehungen zu den Lösungsfarben eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln gebracht werden konnte[2]. Die Jonisation kommt nicht in Betracht, weil sie, wie von verschiedenen Seiten festgestellt worden ist[3], die Lichtabsorption nicht beeinflußt.

Schließlich sei auch bemerkt, daß eine zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel bestehende chemische Affinität wahrscheinlich immer, auch wenn sie noch so klein ist, den Sättigungszustand und mithin auch die Farbe des gelösten Stoffes beeinflussen wird. Dies mag der Grund dafür sein, daß die Absorptionsstreifen eines Stoffes in gelöstem Zustand immer viel weniger scharf sind als im dampfförmigen Zustand.

Wenn man, was bisher noch nicht geschehen ist[4], die Annahme macht, daß der Zerfall assoziierter Moleküle in

---

[1] Nach einem Satze der Elektrizitätslehre bewirkt die Dielektrizitätskonstante eine Ablenkung elektrischer Kraftlinien. Je stärker sie ist, um so mehr Kraftlinien werden in das Lösungsmittel eindringen und um so mehr wird, wie man glaubt, der Zerfall komplexer Moleküle und damit auch die Bildung von Solvaten begünstigt werden. Bei Nichtelektrolyten wird aber der Zerfall komplexer Moleküle wohl in erster Linie von der chemischen Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff bedingt werden.

[2] *H. Kauffmann* u. *A. Beißwenger,* Zeitschr. f. phys. Chem. *50,* 350 (1905); *H. Gorke, E. Köppe* und *F. Staiger,* Ber. *41,* 1156 (1908).

[3] *E. C. C. Baly* und *C. H. Desch,* Zeitschrift f. physik. Chemie *55,* 485 (1906); *Hantzsch,* Ber. *41,* 1216 (1908). Siehe übrigens auch *Hantzsch,* ib. *50,* 1422 (1917).

[4] Diese Annahme ist wahrscheinlich deshalb noch nicht gemacht worden, weil man die Ergebnisse der nach den üblichen Methoden durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen, welche in manchen Fällen gegen diese Annahme sprechen, für sicher hält. Wenn man aber auch nur die über Jodlösungen gemachten Arbeiten durchliest, dann erkennt man, daß ein Zweifel an der absoluten Verläßlichkeit dieser Methoden wohl erlaubt ist.

einfachere als die hauptsächlichste Ursache der beim Lösungsprozeß auftretenden besonderen Farberscheinungen aufzufassen ist, dann wird man auch die analogen Erscheinungen, die feste Stoffe bei Temperaturerhöhungen zeigen, von demselben Standpunkt aus betrachten können. Bei erhöhten Temperaturen tritt nämlich bei festen Stoffen der verschiedensten Art eine Farbverstärkung oder eine positive Farbänderung auf: Zinkoxyd wird beim Erhitzen gelb; bei starker Abkühlung wird Schwefel fast weiß, Jodoform wird ganz entfärbt, usw.[1] Auch die Reaktionsfähigkeit[2] wird bekanntlich durch Erhitzen sowohl, wie auch durch Auflösen erhöht. In beiden Fällen wird eine Dissoziation oder auch nur eine Lockerung von Bindungen stattfinden und wenn hiebei ein farbloser Stoff Farbe erlangt, so steht dies in Übereinstimmung mit dem, bisher nur für organische Verbindungen geltenden Gesetz, demzufolge farbige Stoffe ungesättigt sein müssen.

Auffallende Lösungserscheinungen kommen bei wirklichen Farbstoffen nur ausnahmsweise vor, wohl deshalb, weil dies Stoffe sind, deren Farbigkeit meist schon voll entwickelt ist. Mit diesem Umstand steht vielleicht auch die Tatsache, daß durch die Lösungsmittel in erster Linie die Lage der allgemeinen Absorption beeinflußt wird[3], im Zusammenhang. Als chemische Ursachen von Farbänderungen beim Auflösen kommt schließlich noch die Bildung von Komplexsalzen und die Hydrolyse in Betracht. Diese ist bei Triphenylmethanfarbstoffen beobachtet worden[4] und offenbart sich hier durch ein Lichterwerden der wässerigen Lösungen beim Erhitzen.

---

[1] Siehe auch *A. Heiduschka,* Verhalten von Farbstoffen und andern Stoffen bei tiefen Temperaturen. C.B. 1907, I, S. 572.

[2] Von *Staudinger* ist bei Ketenen beobachtet worden, daß die Farbigkeit mit der Reaktionsfähigkeit parallel läuft.

[3] *Ley,* Farbe und Konstitution, S. 67.

[4] *Georgievics,* Mitteilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien, 1894, S. 14.

XI. Die Chinontheorie.

Wie schon bei der Besprechung der *Witt*schen Chromophortheorie erwähnt worden ist[1], hatte der so auffallende Farbwechsel, welcher bei dem Übergang von Rosanilin in Fuchsin eintritt, zu der Annahme einer Umlagerung geführt, welche zunächst nur in der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe, später aber in fast allen Farbstoffklassen zur Erklärung solcher Erscheinungen, die wir als Farbänderungen 2. Art bezeichnet hatten, benützt worden ist. In der Tat ließen sich manche Farberscheinungen und auch das rein chemische Verhalten mancher Verbindungen durch die Annahme von «chinoiden» Umlagerungen in einfacher Weise erklären. Und da man auch ganze Farbstoffklassen, wie die Chinonimidfarbstoffe, direkt als Derivate des Chinons formulieren kann, so ist es begreiflich, daß die Chinontheorie in der Farbenchemie und über diese hinaus zur Herrschaft gelangt ist.

Wenn wir nun zu einer Prüfung der Berechtigung dieser Theorie schreiten, so müssen wir zunächst feststellen, in welchen Fällen die Chinontheorie überhaupt in Betracht gezogen werden darf. Die vielfach vertretene Ansicht, daß überall dort, wo Farbe auftritt, auch eine chinoide Konstitution bezw. «chinoide» Bindungen, also solche, welche für das Chinon charakteristisch sind, angenommen werden müssen, ist jedenfalls nicht ganz richtig. Denn es treten ja, wie namentlich die Untersuchungen von *Hantzsch* über die Nitrofarbstoffe gezeigt haben[2], auch bei Verbindungen, welche keinen Benzolkern enthalten, Farberscheinungen auf, die ganz analog denjenigen sind, die man bei aromatischen Stoffen beobachtet. Allerdings sind die Umlagerungen, die man bei

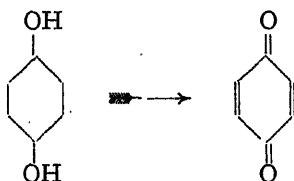
[1] Drittes Beispiel.

[2] Siehe den Abschnitt «Neuere Ansichten über ...»

solchen Verbindungen annehmen kann, den wahren chinoiden Umwandlungen in der aromatischen Reihe durchaus vergleichbar. — Auch beim Auftreten von Farbigkeit bei «konstitutionell unveränderlichen» Stoffen und bei allen Farbänderungen 1. Art kann die Chinontheorie, wie sie heute verstanden wird, nicht angewendet werden. Sie wird nur dann in Betracht gezogen werden können, wenn eine Farbänderung 2. Art eintritt, oder wenn, bei dem Übergang von farblos in farbig, die Betrachtung der auch das Ultraviolett umfassenden Gesamtabsorption die Annahme einer erheblichen Änderung in konstitutiver Hinsicht als berechtigt erscheinen läßt.

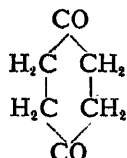
Gewichtige Gründe *für* die Chinontheorie bilden einerseits jene Synthesen in der Gruppe der Nitrosophenole, der Oxyazofarbstoffe und der Azine, durch welche die Möglichkeit von chinoiden Umlagerungen in diesen Verbindungsklassen außer Zweifel gestellt erscheint. Andererseits sprachen auch die Existenz des Diphenylchinomethans (Fuchson), sowie die der farbigen Fuchsonimine, welche als Stammsubstanzen der Triphenylmethanfarbstoffe betrachtet werden können, und die chinoiden Äther des Phenolphtaleins und Fluoresceins zugunsten der Chinontheorie (s. a. w. u.). In allen diesen und analogen Fällen und wohl auch bei den Oxyketonfarbstoffen kann demnach die Chinontheorie in Betracht gezogen werden.

Gegen die Chinontheorie sprechen namentlich zwei wichtige Gründe: 1. Die geringe Farbigkeit echter Chinone und chinoider Verbindungen. 2. die Existenz von Übergängen zwischen schwachfarbigen Formen und solchen von intensiver Farbigkeit. — Der erste dieser Einwände wird am besten durch den Hinweis auf die schwachfarbigen Chinonimine und durch die Existenz der Chinhydrone verdeutlicht. Denn wenn auch das Auftreten einer gelben Farbe bei der Verwandlung des farblosen Hydrochinons in Chinon ohne Zweifel durch die im letzteren enthaltenen eigenartigen Bindungen hervor-

$$\text{Hydrochinon (C}_6\text{H}_4\text{(OH)}_2\text{)} \longrightarrow \text{Chinon (C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{)}$$

gerufen wird[1], so beweist doch das Auftreten einer noch intensiveren Farbigkeit bei der Bildung des Chinhydrons, der Verbindung von 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. Hydrochinon, daß es andere Bindungsverhältnisse oder Sättigungszustände gibt, die in noch höherem Maße als der rein chinoide Zustand die optische Aktivität von aromatischen Verbindungen entwickeln können. Und tatsächlich bietet auch die Annahme, daß bei der Chinhydronbildung ein besonderer Zustand entsteht, die Möglichkeit, die bisher unverständlichen Farberscheinungen bei den Triphenylmethanfarbstoffen zu erklären[2]. Es sei weiters daran erinnert, daß die zufolge der Chinontheorie in den Nitrosofarbstoffen enthaltene Isonitrosogruppe optisch wenig wirksam ist, während die echte Nitrosogruppe NO als starkes Chromophor gilt. Auch die in den chinoid formulierten Azofarbstoffen enthaltene Hydrazongruppe ist wahrscheinlich ein schwächeres Chromophor als die Azogruppe[2]. Und schließlich bilden die nach vieler Arbeit endlich aufgefundenen farbigen Äther des Phenolphtaleins auch keinen Beweis für die chinoide Struktur des Phenolphtaleins und der Phtaleine überhaupt. Die Farbe dieser Äther ist nämlich, wie *Richard Meyer* hervorgehoben hat[3], von jener der Phenolphtaleinsalze

---

[1] Die Farbe des Chinons wird nicht etwa durch die Ketogruppen allein bedingt, da das Diketohexamethylen

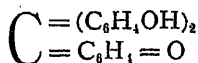
$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CO & \end{array}$$

farblos ist.

[2] S. den Abschnitt «Neuere Ansichten über die Konstitution...»

[3] Ber. *41*, 2452 (1908); *42*, 2831 (1909).

sehr verschieden! Wenn daher diese Äther wirklich chinoide Verbindungen sind, woran nicht zu zweifeln ist, dann müssen die Phenolphtaleinsalze eine andere Konstitution besitzen. Die Existenz dieser Äther, bezw. ihre Farbe, spricht daher nicht für, sondern *gegen* die Chinontheorie (in diesem Falle).

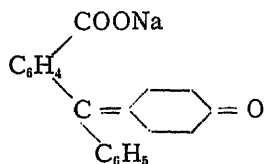
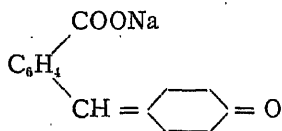
Als zweites gegen die Chinontheorie sprechendes Argument von allgemeinerer Bedeutung ist die Existenz von Übergängen zwischen schwachfarbigen Formen und solchen von intensiver Farbigkeit angeführt worden. Die Chinontheorie, welche nur zwei Grenzzustände, die farblose oder schwachfarbige benzoide Form und die starkfarbige chinoide kennt, gibt keine befriedigende Erklärung solcher Fälle, wo man eine allmähliche Entwicklung der Farbigkeit beobachten kann. Im Aurin z. B. sollte, seiner chinoiden Formel

$$C\begin{cases}=(C_6H_4OH)_2\\=C_6H_4=O\end{cases}$$

entsprechend, die Farbigkeit bereits voll entwickelt vorhanden sein. Und doch kann diese noch gesteigert werden; denn während seine (alkoholische) Lösung nur zwei Absorptionsstreifen aufweist, erscheint bei Zugabe von etwas Lauge auch noch der von der Theorie geforderte dritte Streifen[1]. — p-Oxyazobenzol ist stärker farbig als Azobenzol. Bei der Salzbildung tritt aber eine noch weitere Steigerung der Farbigkeit ein, die zufolge der spektroskopischen Untersuchung nicht etwa durch einen völligen Konstitutionswechsel, einer Umlagerung, erklärt werden darf. — Alizarin ist an sich recht farbschwach und zeigt keine selektive Absorption; seine volle Farbigkeit und selektive Absorption tritt erst bei der Salzbildung in Erscheinung. Dieser, an das Phenolphtalein erinnernde auffallende Farbenumschlag ließe sich bei oberflächlicher Betrachtung durch die Annahme einer Umlagerung im Sinne der Chinontheorie recht gut erklären. Es zeigt sich aber hiebei die eigentümliche Erscheinung, daß die schwach

---

[1] *J. Formánek,* Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie 1903, S. 153.

alkalischen Alizarinlösungen in dem Maße, als man mehr Alkali zufügt, immer blauer werden[1]. Erhitzt man solche Lösungen, so wird ihre Farbe noch mehr gegen Blau zu verändert[2]. Bei andern Alizarinfarbstoffen, wie Purpurin, Alizaringranat u. a., ist die sich durch selektive Absorption äußernde Farbigkeit, die bei Alizarin erst bei der Salzbildung auftritt, schon in den freien Verbindungen teilweise vorhanden, da diese schon in ihren alkoholischen Lösungen ein Streifenspektrum zeigen[3]. — Gegen die chinoide Formulierung der Oxyanthrachinonsalze spricht übrigens auch das Verhalten des α-Hydroxylaminoanthrachinons bei der Salzbildung, wie *R. Scholl* kürzlich gezeigt hat[4]. Schießlich sei noch ein gegen die chinoide Formulierung des Phenolphtaleins sprechender Fall angeführt, der zugleich ein lehrreiches Beispiel für eine allmähliche Entwicklung der Farbigkeit und der damit verbundenen Änderung der Konstitution bietet. Die Verbindungen

$$C_6H_4 \begin{cases} COONa \\ CH = \langle \quad \rangle = O \end{cases} \qquad C_6H_4 \begin{cases} COONa \\ C(C_6H_5) = \langle \quad \rangle = O \end{cases}$$

(p-Oxyphenylphtalid und p-Oxydiphenylphtalid) besitzen nach *R. Meyer* und *O. Fischer*[5] ihren obigen Formeln entsprechend ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum. Das erste löst sich in Alkalien farblos, das zweite rotgelb auf. Die Phenylgruppe bewirkt demnach eine verhältnismäßig starke positive Farbänderung, ebenso wie beim Übergang von den Diphenylmethanfarbstoffen zur Gruppe des Malachitgrüns. Wird aber

---

[1] Unveröffentlichte Beobachtung.

[2] Diese Erscheinungen können nur in sehr verdünnten Lösungen gut beobachtet werden.

[3] *Formánek*, Z. f. Farben u. Textilindustrie 1903, S. 153.

[4] Ber. *52,* 565 (1919).

[5] Ber. *44,* 1944 (1911).

in diese Phenylgruppe ein Hydroxyl in Para eingeführt, dann tritt eine starke optische Änderung ein, die durch die Wirkung der eingeführten Hydroxylgruppe allein nicht erklärt werden kann, denn das Spektrum dieser Verbindung — des Phenolphtaleins — ist von jenen der beiden andern Verbindungen durchaus verschieden [1]; das Phenolphtalein kann daher auch nicht dieselbe Konstitution besitzen. Sein Absorptionsspektrum, das aus zwei *symmetrischen* Streifen besteht [2], macht es vielmehr wahrscheinlich, daß es den Diaminotriphenylmethanfarbstoffen analog konstituiert ist [3].

Trotz aller dieser Einwände gegen die Chinontheorie wird man doch zu der Annahme gedrängt, daß dieselbe einen richtigen Kern enthalten müsse, und es wird später [3] versucht werden, zu zeigen, daß sie, entsprechend umgeformt, zu einer den Tatsachen entsprechenden Erklärung der Farberscheinungen, namentlich in der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe und Oxyanthrachinone, verwendet werden kann.

XII. Isorrhopesis.

Zur Erklärung der selektiven Absorption haben *Baly* [4] und seine Mitarbeiter auf Grund von Beobachtungen, die sie bei keto-enol-tautomeren Verbindungen, bei Chinonen und Diketonen gemacht hatten, eine Theorie aufgestellt, die im Hinblick auf die in einem späteren Abschnitt [5] entwickelten Hypothesen auch für die Farbenchemie von großem Interesse

---

[1] *R. Meyer* und *O. Fischer,* l. c.

[2] *J. Formánek,* Z. f. Farben- u. Textilindustrie, 1903, S. 151.

[3] Abschnitt: «Neuere Anschauungen über die Konstitution ...»

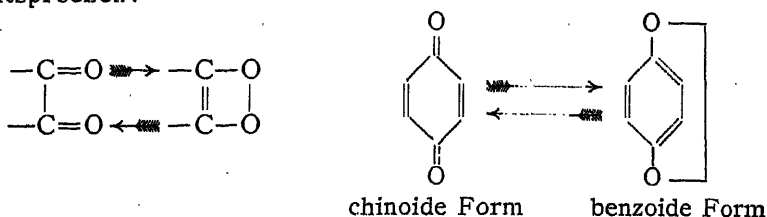
[4] *E. C. C. Baly* und *C. H. Desch,* Zeitschrift für physikalische Chemie *55,* 485 (1906.
Ders. und *A. W. Steward,* C.B. 1906, I, 1231.

[5] «Neuere Ansichten über die Konstitution ...»

ist. Zufolge dieser Theorie soll nämlich die selektive Absorption der oben genannten Verbindungen durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Formen des betreffenden Stoffes bedingt werden. Speziell bei Chinon und Diketonen wäre demnach die selektive Absorption bedingt durch ein Schwingen zwischen zwei Grenzzuständen, die den folgenden Formeln entsprechen:

$$\begin{array}{ccc} -C{=}O & \longrightarrow & -C-O \\ | & & \Vert \quad | \\ -C{=}O & \longleftarrow & -C-O \end{array}$$

$$O{=}C_6H_4{=}O \;\rightleftarrows\; -O-C_6H_4-O-$$

chinoide Form　　　benzoide Form

Baly nennt diese Erscheinung *Isorrhopesis*, und er ist der Meinung, daß dadurch auch die große Reaktionsfähigkeit solcher Stoffe [1] zu erklären sei. Die Substitution des Chinons durch Halogene bewirkt tatsächlich ebensowohl eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit, wie auch ein allmähliches Verschwinden jener Absorptionsbanden, welche für die Erscheinung der Isorrhopesis charakteristisch sind: die *chinoide* Form der Absorption geht hiebei allmählich in die *benzoide* über. Dabei tritt aber kein Verschwinden der Farbe ein, da ja die Halogenchinone farbig sind. Man könnte dies vielleicht als einen optischen Beweis dafür betrachten, daß auch solche aromatische Verbindungen, welche einen normalen Benzolkern enthalten, farbig sein können.

Diese Theorie scheint eine allgemeine Bedeutung nicht zu besitzen, da sie keine Erklärung dafür gibt, daß auch gewisse Metalle in ihren Salzen und einfache organische Verbindungen, wie Jodmethyl, eine selektive Absorption zeigen [2]. Doch ist sie von großem Interesse für die Farben-

---

[1] Sie soll durch die im naszierenden Zustand auftretende Carbonylgruppe bedingt werden.

[2] *H. Ley*, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, S. 76.

chemie, da sie zeigt, daß man auch auf einem ganz anderen Weg zu der Vorstellung kommen kann, zufolge welcher die besondere optische Wirksamkeit mancher Stoffe durch Zustände bewirkt wird, welche zwischen zwei Grenzformen liegen (siehe weiter unten).

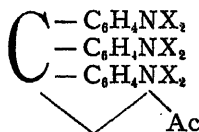
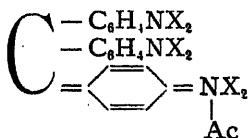
XIII. Neuere Ansichten über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe, Oxyanthrachinone, Chinonimidfarbstoffe, Azofarbstoffe, Nitrosofarbstoffe und Nitrofarbstoffe.

Triphenylmethanfarbstoffe [1].

Nachdem durch die Arbeiten von *E.* und *O. Fischer* u. a. die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe im wesentlichen erkannt worden war, glaubte man während einer ziemlich langen Zeit in der von diesen Forschern aufgestellten und später von *R. Nietzki* modifizierten Formel für die Farbsalze auch einen befriedigenden Ausdruck für ihr Verhalten und für die so auffallende Verwandlung der farblosen Carbinolbasen in die Farbstoffe zu besitzen.

$$C\begin{cases}-C_6H_4NX_2\\-C_6H_4NX_2\\-C_6H_4NX_2\end{cases}\quad \text{(Ringschluss über Ac)}$$

nach *Fischer*

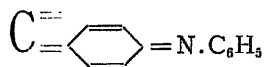
$$C\begin{cases}-C_6H_4NX_2\\-C_6H_4NX_2\\=C_6H_4=NX_2\\ \qquad\qquad\quad |\\ \qquad\qquad\quad Ac\end{cases}$$

nach *Nietzki*

Später erwachte dann wieder das Interesse für diese Frage, nachdem es gelungen war, die Existenz von Stoffen nachzuweisen, welche den Übergang der farblosen Basen in

---

[1] Nach Chem. Ztg. (Cöthen), Jahrg. 1920, Nr. 6, S. 41.

die starkfarbigen Salze vermitteln. Die Entdeckung von farbigen Basen, welche bei p-Fuchsin von *Georgievics*[1], bei Neufuchsin von *Homolka*[2] gemacht worden war, gab *A. Baeyer* die Veranlassung, die ganze Frage nach der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe von neuem aufzurollen, und es gelang ihm im Verlaufe seiner umfassenden Untersuchungen, die erwähnten farbigen Basen in Form ihrer beständigen Phenylimine, die den Atomkomplex

$$C \overset{=}{=} \langle \overline{\underline{\quad}} \rangle = N.C_6H_5$$

enthalten, zu fassen[3]. Diese Verbindungen müssen eine chinoide Konstitution besitzen; und da die Farbstoffe selbst als Salze dieser Imine aufzufassen sind, so glaubte man nunmehr mit Sicherheit sagen zu können, daß die Annahme, welche der *Fischer-Nietzki*schen Formel zugrunde liegt, richtig ist; daß also die Triphenylmethanfarbstoffe chinoid konstituiert sein müßten Damit war aber das Problem noch nicht gelöst. Denn die oben angeführte Formel gibt keine Erklärung des großen Farbunterschieds, der zwischen den genannten Iminbasen und den eigentlichen Farbstoffen besteht, und sie erklärt auch nicht die starke Basizität dieser Verbindungen. — Man kam dann zur Vermutung, daß zwischen den farbentwickelnden Gruppen dieser Farbstoffe irgendwelche Beziehungen bestehen müssen, eine Annahme, die von *Georgievics*[4] und einige Jahre später auch von *Baeyer*[5], *R. Willstätter* u. *J. Piccard*[6] und *W. Schlenk*[7] gemacht worden

[1] Mitteilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien, Neue Folge 1894, S. 16; M. f. Ch. 1895, S. 810; 1900, S. 301.

[2] *Nietzki*, Lehrbuch der organischen Farbstoffe, 1894.

[3] *Baeyer* und *V. Villiger*, Ber. *37*, 2849 (1904).

[4] Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1904, S. 37; s. auch dessen Lehrbuch der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 133

[5] Ann. Chem. *354* (1907), S. 164.

[6] Ber. *41*, S. 1458 (1908).

[7] Ann. Chem. *368*, S. 277 (1909).

ist. Dies führte schließlich, nach manchen Fehlversuchen, zur Aufstellung der Schwingungsformel durch *Baeyer* (l. c.), bei welcher ein, von einer Phenylaminogruppe[1] zur andern gehender fortwährender Wechsel des chinoiden Zustandes angenommen wird; so zwar, daß — bei Zugrundelegung der alten *Graebe*schen Formel für Chinon — der ganze Vorgang auf eine einfache Schwingung des Methankohlenstoffatomes und ein Hin- und Herpendeln des Chlorions zurückgeführt werden konnte. — *Willstätter* und *Piccard* (l. c.) nahmen eine Art Chinhydronbildung (welche *Baeyer* l. c. S. 162 abgelehnt hatte) an, der die Vorstellung zugrunde liegt, daß hiebei eine Verteilung des chinoiden Zustands in der ganzen Verbindung eintritt. Wie man sich das Zustandekommen einer solchen Verbindung bei den Triphenylmethanfarbstoffen vorstellen soll, ist indessen nicht näher angegeben worden.

Weder die *Baeyer*sche Schwingungsformel, noch die von *Willstätter* und *Piccard* aufgestellte Theorie eines «verteilt-chinoiden» (merichinoiden) Zustands haben aber die allgemeine Zustimmung der Fachgenossen gefunden[2]. Und doch ist, wie im folgenden gezeigt werden wird, in diesen Anschauungen, speziell in jenen von *Willstätter* und *Piccard*, die so lange vergeblich gesuchte Lösung des Problems wahrscheinlich im wesentlichen schon enthalten. — Zunächst ist eine Stütze für die *Baeyer*sche Anschauung von *Rich. Meyer* und *O. Fischer*[3] beim Phenolphtalein erbracht worden. Sie gingen von der Idee aus, daß bei Verbindungen, wie

---

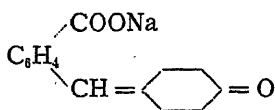
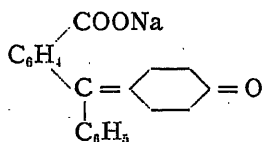
[1] Der Kürze halber sollen hier nur die basischen Triphenylmethanfarbstoffe in Betracht gezogen werden; bei den Aurinfarbstoffen herrschen wahrscheinlich analoge Verhältnisse.

[2] *F. Kehrmann*. Ber. *41*, 2340 (1908).
W. Schlenk, Ann. Chem. *368*, 277 (1909).
A. Hantzsch, Ber. *52*, 509 (1919).

[3] Ber. *44*, 1944 (1911).

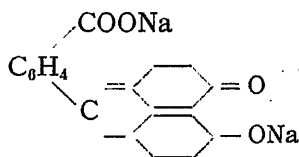
$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COONa \\ \diagdown CH = \langle\!\!\!=\!\!\!\rangle = O\end{matrix}$$

p-Oxyphenylphtalid

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COONa \\ \diagdown \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle C_6H_5}{C} = \langle\!\!\!=\!\!\!\rangle = O\end{matrix}$$

p-Oxydiphenylphtalid

welche chinoid sind, aber eine zweite Gruppe C_6H_4OH (wie das Phenolphtalein) *nicht* enthalten, der von *Baeyer* bei Phenolphtalein und andern Triphenylmethanderivaten angenommene fortwährende Wechsel des chinoiden Zustands nicht eintreten könne, und daß demnach diese Verbindungen — die Richtigkeit der Baeyerschen Theorie vorausgesetzt — auch ein vom Phenolphtalein stark verschiedenes Absorptionsspektrum zeigen müssen. Die spektralanalytische Untersuchung hat nun tatsächlich ergeben, daß die Absorptionsspektra des Oxyphenyl- und Oxydiphenylphtalids einander sehr ähnlich, aber von jenem der farbigen Form des Phenolphtaleins sehr stark verschieden sind.

Dieses Resultat ist zwar noch kein Beweis für die Richtigkeit der Baeyerschen Anschauung [1]; es zeigt aber doch, daß die übliche chinoide Formulierung des Phenolphtaleins:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COONa \\ \diagdown C\begin{matrix} = \langle\!\!\!=\!\!\!\rangle = O \\ - \langle\!\!\!=\!\!\!\rangle - ONa\end{matrix}\end{matrix}$$

nicht richtig sein kann. —

Ein anderer Versuch, zur Lösung dieses Problems zu gelangen, ist vom Verfasser dieser Schrift gemacht worden und soll im folgenden beschrieben werden. Als Ausgangspunkt diente die *Formánek*sche Regel [2], derzufolge bei Tri-

---

[1] S. diesbezügl. auch: *R. Meyer* u. *O. Fischer*, Ber. *46*, 70 (1913).

[2] Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1903, S. 149. — Der besondere Wert dieser bisher viel zu wenig gewürdigten Regel hat sich u. a. bei Oxymalachitgrün ergeben, wie später gezeig werden wird.

phenylmethanfarbstoffen jede (aktive) auxochrome Gruppe im (sichtbaren) Spektrum in Form eines Streifens erscheint.

Die Absorptionsspektra geben uns demnach ein sichtbares Bild der optischen Wirksamkeit der einzelnen, im Farbstoffmoleküle enthaltenen auxochromen Gruppen, bezw. der Komplexe $C_6H_4NX_2$ (C_6H_4OH), und man wird daher annehmen dürfen, daß Absorptionsstreifen von gleicher Intensität und Breite auch einer gleich starken optischen Wirkung der betreffenden Kerne entsprechen. Ebenso wird zu erwarten sein, daß die Form dieser Streifen eventuelle Unterschiede in der optischen Wirksamkeit einzelner Kerne erkennen lassen und einen Rückschluß auf den Zustand, in welchem sich diese befinden, erlauben werden. So werden z. B. gleiche Absorptionsstreifen, die möglichst nahe beisammen stehen, den Schluß zulassen, daß sich die dieselben bedingenden Gruppen in einem annähernd gleichen Zustand befinden.

Die Betrachtung der Absorptionsspektra der Triphenylmethanderivate von diesem Standpunkte aus hat nun folgendes ergeben: Zunächst läßt sich aus der Tatsache, daß gewisse Gruppen, in den nicht substituierten Kern des Malachitgrüns eingeführt, so wirken, daß sie den für diesen Farbstoff charakteristischen Doppelstreifen etwas verschieben (ohne seinen Charakter zu ändern), der Schluß ziehen, daß diese Substitutionen den Zustand der beiden $C_6H_4N(CH_3)_2$-Gruppen, welche den genannten Doppelstreifen bedingen, verändern. Mit andern Worten, die Annahme, daß ein Kern auf den andern zu wirken vermag, daß also zwischen den einzelnen Kernen dieser Farbstoffe irgendwelche Beziehungen bestehen müssen, ist wirklich begründet. Es mußte weiters, entsprechend der erwähnten, von *J. Formánek* gefundenen Gesetzmäßigkeit angenommen werden, daß die farbige Iminbase des p-Fuchsins, welche eine farbentwickelnde Gruppe[1]

[1] Man ist zu der Annahme gezwungen, daß die in den farbigen Iminbasen enthaltenen, als nicht chinoid angenommenen Kerne als Farbentwickler inaktiv sein müssen; s. w. u.

(die chinoide Aminophenylgruppe) enthalten muß, in ihrem Spektrum *einen Absorptionsstreifen* zeigen wird. *Ihre Lösung in Äther zeigt aber gar keinen Streifen,* sondern nur einen Schatten im Violett[1]. Und auch das von *Formánek*[2] spektroskopisch untersuchte salzsaure Salz des p-Aminotriphenylcarbinols zeigt nur eine allgemeine Absorption im Violett und Blau. Die in diesen Verbindungen sicher enthaltene chinoide Gruppe erscheint daher in ihrem spektroskopischen Bilde nicht als Streifen, wie man erwarten sollte, während die zwei in den Diaminotriphenylmethanfarbstoffen (und auch in den Diaminodiphenylmethanfarbstoffen) enthaltenen Farbentwickler $C_6H_4\ NX_2$ bekanntlich einen Doppelstreifen liefern. Diesem optischen Befunde zufolge ist daher *eine chinoide Gruppe in diesen Farbstoffen nicht enthalten.*

Daß die Salze des p-Monaminotriphenylcarbinols überhaupt, trotz ihrer schon stark entwickelten Farbigkeit, optisch von den eigentlichen Farbstoffen der Di- und Triaminotriphenylmethanreihe sehr stark verschieden sind, ist schon von *A. Baeyer* (l. c.) und namentlich auch von *A. Hantzsch*[3] hervorgehoben worden. Die wesentliche Änderung des optischen Charakters wird demnach durch den Eintritt einer zweiten Aminogruppe bewirkt, die aber, wie das Beispiel der farbigen, ätherlöslichen Basen zeigt, nur dann zur Geltung kommt, wenn sich die betreffende Verbindung im Salzzustand befindet[4]. — Betrachtet man weiters den für diese Farbstoffe

[1] Unveröffentlichte Beobachtung.

[2] l. c. 1903, S. 156. [3] Ber. *52,* 514 (1919).

[4] *Hantzsch* schlägt zur Darstellung dieser Verhältnisse die «Konjunktionsformel» (l. c., S. 515) $C_6H_5-C\begin{cases} C_6H_4\ NR_2 \\ C_6H_4\ NR_2 \end{cases}X$ vor, wobei er aber bemerkt, daß «die in dieser Formel enthaltene Verschiedenheit der chinoiden und nicht chinoiden Hälfte des konjugierten Komplexes, wegen der sonstigen Identität beider, im Verhalten nicht zum Ausdruck» kommen wird. Die Formel entspricht also nicht dem Verhalten der Farbstoffe.

charakteristischen Doppelstreifen, so ergibt sich, daß derselbe aus zwei *symmetrischen,* dicht aneinanderliegenden Streifen besteht, die bei starker Verdünnung zu einem Streifen zusammenfließen, dessen Dunkelheitsmaximum sich in der Mitte der Dunkelheitsmaxima beider ursprünglichen Streifen befindet [1]. *Hieraus ergibt sich die Gleichartigkeit der zwei in den Diaminotriphenylmethanfarbstoffen enthaltenen farbentwickelnden Gruppen* ($—C_6H_4NX_2$) *in Bezug auf ihre optische Wirksamkeit; woraus geschlossen werden kann, daß sie sich auch in einem — nahezu — gleichen Zustande befinden* [2].

Wenn man nun bedenkt, daß die chinoide Form bei den p-Monaminocarbinolen bei der Salzbildung ensteht, so muß man schließen, daß auch bei dem Übergang der Farbstoffcarbinolbasen die Tendenz zur Bildung eines chinoiden Zustands bestehen muß. Und es wird sehr unwahrscheinlich, daß der chinoide Zustand der oben erwähnten farbigen Imine bei ihrem Übergang in die Farbstoffe *ganz* verschwindet.

Man wird daher zu der Annahme gedrängt, daß sich die zwei Gruppen, welche (nebst dem Methankohlenstoff) die Farbe der Diaminotriphenylmethanfarbstoffe bedingen, in einem *verteilt-chinoiden* Zustand, im Sinne von *Willstätter* und *Piccard,* befinden. Die *Baeyer*sche Vorstellung hingegen, zufolge welcher die einzelnen Kerne abwechselnd chinoid werden sollen, entspricht nicht den obengeschilderten optischen Bildern. Wäre die *Baeyer*sche Vorstellung richtig, dann würde in den Farbstoffen zu jeder Zeit eine chinoide Gruppe, ebenso wie in den Salzen des p-Aminotriphenyl-

---

[1] *J. Formánek,* l. c. 1903, S. 150. Durchaus analoge Verhältnisse finden wir auch bei den Diaminodiphenylmethanfarbstoffen und beim Phenolphtalein.

[2] Die Möglichkeit, daß auch *verschiedene* Molekularzustände den *gleichen optischen* Effekt hervorbringen könnten, ist zwar im allgemeinen nicht auszuschließen, in dem vorliegenden Falle aber sehr unwahrscheinlich.

carbinols, vorhanden sein, und es müßten demnach auch die entsprechenden Absorptionsspektra viel ähnlicher sein, als es tatsächlich der Fall ist.

Die einfache Formel[1] $C\begin{matrix} -- C_6H_5 \\ \equiv (C_6H_4NX_2)_2Cl \end{matrix}$ kann daher als der beste Ausdruck des optischen Verhaltens dieser Farbstoffe erklärt werden. In dieser Formel, welche man vielleicht zur Unterscheidung von andern als «Zustandsformel» bezeichnen könnte, sind *drei* Valenzen des Methankohlenstoffs mit *zwei* einwertigen Gruppen verbunden, wodurch der besondere, die Farbe bedingende Zustand, in dem sich diese und das Zentralkohlenstoffatom befinden, angedeutet ist. Zum Unterschied von der Auffassung von *Willstätter* und *Piccard* muß aber hier nicht, wie bei den Chinhydronen, eine *direkte* Beziehung zwischen den zwei farbentwickelnden Kernen oder Gruppen bestehen; diese könnte auch, wie es die obige Formel andeutet, durch die besonderen Valenzverhältnisse des Methankohlenstoffs vermittelt werden. Die Frage, ob nicht auch *direkte* Beziehungen zwischen den einzelnen Kernen bestehen, muß offen gelassen werden; es erscheint dies zweckmäßiger als die willkürliche Annahme bestimmter Neben- oder Partialvalenzbindungen.

Die vorgeschlagene Formel für die Diaminotriphenylmethanfarbstoffe soll also zum Ausdruck bringen, daß sich: 1. die in der Klammer stehenden aromatischen Kerne in einem (nahezu) gleichen und zwar verteilt-chinoiden Zustand befinden; 2. daß auch das Zentralkohlenstoffatom bei dem Übergang der farblosen Carbinolbasen in die Farbstoffe in einen besonderen Sättigungszustand überführt worden ist. — Zu diesen zwei, die Farbe bedingenden Faktoren gesellt sich noch als dritter der Stickstoff der auxochromen Gruppen, dessen Streben,

---

[1] Eine solche Formel ist auch von *A. Hantzsch* (l. c. S. 515) in Betracht gezogen, jedoch als unpassend bezeichnet worden.

vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand überzugehen, offenbar den Anstoß zu der, beim Übergang der farblosen Carbinolbasen in die Farbstoffe, stattfindenden Konstitutionsänderung gibt. — *Die Rolle, welche die auxochromen Gruppen bei dem Zustandekommen der Farbe spielen, ist aber nicht so groß, als man bisher angenommen hatte.* Es soll hier zunächst konstatiert werden, daß die von *H. Kauffmann*[1] und andern Autoren vertretene Anschauung, daß auxochrome Gruppen schon durch ihre bloße Anwesenheit eine besondere optische Wirkung ausüben müßten, nicht zutreffend ist; es hängt dies zunächst von ihrer Stellung, dann aber auch von andern Umständen ab. Als Beispiel hiefür sei auf die farbigen ätherlöslichen Basen der Triphenylmethanfarbstoffe und auf das p-Oxymalachitgrün hingewiesen. Die in den ersteren enthaltenen nicht chinoiden Kerne und mithin auch die in denselben befindlichen Aminogruppen müssen nämlich als optisch inaktiv angenommen werden, weil sich alle diese Basen in Äther mit fast gleicher (gelblichbrauner) Farbe auflösen, während die entsprechenden Farbstoffe doch so verschiedene Farben (und Spektren) besitzen. — Noch deutlicher zeigen sich solche Verhältnisse bei p-Oxymalachitgrün. Diese Verbindung verhält sich nämlich als salzsaures Salz in optischer Beziehung gerade so, als ob sie gar keine Hydroxylgruppe in para zum Methankohlenstoff enthalten würde: Ihre alkoholische Lösung ist nicht etwa violett, wie man im Hinblick auf die so ähnliche Wirkung von OH- und NH_2-Gruppen glauben möchte, sondern *grün* und zeigt, wie *J. Formánek*[2] konstatiert hat, nur den für die Farbstoffe der Malachitgrünreihe charakteristischen Doppelstreifen im Spektrum. *Hier ist demnach die OH-Gruppe, bezw. die Gruppe* $-C_6H_4OH$, *optisch inaktiv.* Gibt man aber etwas Alkali zur Lösung, so wird sie *violett* und ihr Spektrum zeigt nunmehr auch

[1] Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1904, S. 117.
[2] ib. 1903, S. 153.

den von der Theorie geforderten dritten (Neben-)Streifen[1]. *Die im salzsauren p-Oxymalachitgrün enthaltene Gruppe* —C_6H_4OH *wird daher erst bei Zugabe von Alkali optisch aktiv.*

Die Halochromieerscheinungen bei den von A. Baeyer studierten p-halogenierten Triphenylcarbinolen und das optische Verhalten der von *A. Hantzsch* und *F. Hein*[2] untersuchten nitrierten Triphenylmethane bei der Salzbildung zeigen aber weiters, *daß die auxochromen Gruppen* (NH_2 und OH) *für die Entwicklung der Farbigkeit überhaupt* (und vielleicht gilt dies auch in den andern Farbstoffgruppen) *nicht so wesentlich sind, wie man bisher allgemein angenommen hatte.* Denn die Tatsache, daß halogenierte, wie auch nitrierte Triphenylmethanderivate in farbige Stoffe überführt werden können, die optisch eine große Ähnlichkeit mit den wirklichen Farbstoffen dieser Gruppe besitzen, beweist, daß auch andere Substituenten in den Benzolkernen des Triphenylmethans die Bedingungen zu schaffen vermögen, unter welchen diese in jenen eigentümlichen Zustand übergehen können, welcher die Farbe bedingt.

Weiters muß man aber annehmen, daß auch das Zentralkohlenstoffatom an der Farbbildung beteiligt ist. Der wichtigste Grund hiefür ist vielleicht das von *A. Hantzsch* und *Hedley*[3] studierte optische Verhalten des Mono-, Di- und Trinitromethans. Denn diese einfachsten Nitrokörper, welche gar keinen Benzolkern enthalten, geben bei der Salzbildung Farberscheinungen, welche jenen, die bei Nitrotriphenylmethanen auftreten, durchaus ähnlich sind. Man darf allerdings nicht so weit gehen und etwa annehmen, daß die Farberscheinungen bei Triphenylmethanderivaten überhaupt *nur* durch den «ungesättigten Zustand» des Zentralkohlen-

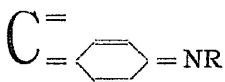
---

[1] *Formánek,* l. c. [2] Ber. *52,* 439 (1919).

[3] Ber. *41,* 1195 (1908); s. a. *Hantzsch* u. *Hein,* ib. *52,* 439 (1919). Siehe auch *P. Pfeiffer,* Ann. Chem. 383, S. 123 (1911).

stoffatoms bedingt wären. Die weitaus stärkere Farbentwicklung, welche die nitrierten Triphenylmethane im Vergleiche mit den Nitromethanen bei der Salzbildung zeigen[1], beweist die starke chromophore Wirkung der in den ersteren enthaltenen aromatischen Kerne.

Dem heutigen Stande unserer Erkenntnis entsprechend ist man daher berechtigt, anzunehmen, daß die Farbigkeit der Triphenylmethanfarbstoffe durch drei Faktoren, die Stickstoffe der auxochromen Gruppen, den Methankohlenstoff und die Benzolkerne, bedingt wird und daß diese in je drei, optisch gut unterscheidbaren Zuständen bestehen können und sich gegenseitig in bestimmter Weise bedingen. Der erste, optisch fast unwirksame Zustand herrscht in jenen Triphenylmethanderivaten, welche gesättigte, fünfwertige Stickstoffe, normale Benzolkerne und einen gesättigten Methankohlenstoff enthalten (Leukaniline und ihre Salze, Carbinolbasen der Farbstoffe). Der zweite, optisch viel wirksamere Zustand ist durch das Vorhandensein des Atomkomplexes

$$C{=} \atop {=}\langle\;\rangle{=}NR$$

charakterisiert (Fuchsonimine und wahrscheinlich auch die ätherlöslichen Farbbasen von *Georgievics* und *Homolka*). Der dritte Zustand endlich, den wir in den eigentlichen Farbstoffen (und wohl auch in den Salzen der Di- und Trinitrotriphenylmethane) als herrschend antreffen, kann nur bei Anwesenheit von mindestens zwei Stickstoffatomen (bezw. zwei Aminophenylgruppen) zustande kommen. Durch das bei der Salzbildung (Übergang der Carbinolbasen in die Farbstoffe) in beiden Stickstoffatomen gleichzeitig auftretende Streben, fünfwertig zu werden, gelangen diese sowohl, wie auch die dazu gehörenden Benzolkerne in einen mittleren Zustand, da keiner der beiden Stickstoffe vollkommen fünfwertig und

---

[1] l. c. S. 500.

keiner der Benzolkerne vollkommen chinoid zu werden vermag. Die Rückwirkung auf den Methankohlenstoff besteht dann darin, daß *drei* seiner Valenzen durch *zwei ein*wertige Reste in gleichem Maße in Anspruch genommen werden, so daß jeder dieser Reste gewissermaßen $1^1/_2$wertig auftritt.

* * *

Schwieriger und weniger sicher lassen sich die bei den *Triaminotriphenylmethanfarbstoffen* herrschenden, komplizierteren Verhältnisse erklären. Auch diese Farbstoffe zeigen in ihren Spektren die symmetrischen Doppelstreifen (Hauptstreifen), die für alle diese Farbstoffe charakteristisch sind. Das optische Bild der dritten NX_2 Gruppe (bezw. der dritten Aminophenylgruppe) erscheint daneben in Form eines schwächeren, eines Nebenstreifens. Es sind daher alle jene Konstitutionsformeln, bei welchen dieses verschiedene Verhalten der dritten auxochromen Gruppe nicht berücksichtigt erscheint, unbrauchbar. Jedenfalls ist aber auch diese Gruppe optisch aktiv, und da man im Hinblick auf das früher besprochene Verhalten der farbigen ätherlöslichen Basen und des p-Oxymalachitgrüns nicht voraussetzen darf, daß auxochrome Gruppen schon durch ihre bloße Anwesenheit eine besondere optische Wirkung ausüben, so wird man genötigt, auch für diese dritte Gruppe $—C_6H_4NX_2$ einen besonderen Zustand anzunehmen. Da nun früher die optische Wirkung der andern $—C_6H_4NX_2$ Gruppen als die Folge ihres «verteilt-chinoiden» Zustandes aufgefaßt worden ist, so müssen wir schließen (und das später zu schildernde Verhalten des Triphenylrosanilins ist eine Stütze hiefür), *daß ein analoger Zustand auch in der dritten* $—C_6H_4NX_2$ *Gruppe*, aber schwächer entwickelt, vorhanden sein muß, und man wird anzunehmen haben, daß derselbe dem normalen, benzoiden Zustand um so näher stehen wird, je schwächer der Nebenstreifen im Spektrum entwickelt ist (und umgekehrt).

Man kann sich die Vorstellung bilden, daß nicht zu jeder Zeit alle drei Phenylaminogruppen innerhalb der (den verteilt-chinoiden Zustand bedingenden) Wirkungssphäre des Säurerestes bleiben; daß vielmehr immer wieder eine oder die andere dieser Gruppen aus diesem Kraftfeld herausfliegt, was natürlich mit einer sofortigen Änderung ihres Zustandes und ihrer optischen Wirkung verbunden sein muß[1].

Die Neigung dieser Gruppen, die Wirkungssphäre des Säurerestes zu verlassen, wird ihrem Streben, in den benzoiden Zustand zurückzukehren, parallel laufen. Und wenn andererseits eine solche Gruppe eine besondere Neigung hat, chinoid zu werden, so wird sie leichter als andere in einem Zustand, der dem chinoiden näher liegt, verharren und daher auch nicht als Nebenstreifen, sondern als Hauptstreifen im Spektrum erscheinen.

Die Betrachtung der Spektren dieser Farbstoffe, deren Kenntnis wir den eingehenden und sorgfältigen Untersuchungen von *J. Formánek* zu verdanken haben, liefert nun tatsächlich eine Stütze für diese Vorstellung. Während nämlich die Spektren von Fuchsin, Tetramethylmonobenzylrosanilin[2] und Tetramethylmonophenylrosanilin[3] im allgemeinen und auch in Bezug auf die Entfernung von Haupt- und Nebenstreifen recht gut übereinstimmen, ist schon bei Tetramethyldibenzylrosanilin[4] ein Stärkerwerden des Nebenstreifens bemerkbar. Und noch größere Verschiedenheiten treten auf, wenn man die mehrfach phenylierten Rosaniline in Betracht zieht. Wenn nämlich im Rosanilin zwei Phenylgruppen eintreten, dann findet eine bedeutende Verstärkung des Nebenstreifens statt; treten drei Phenyle ein, dann sieht man im Spektrum überhaupt nur einen breiten Absorptionsstreifen,

---

[1] Diese Vorstellung bietet auch die Möglichkeit einer Erklärung der negativen Farbänderungen, die beim Übergang aus der Diamino- in die Triaminotriphenylmethanreihe stattfinden.

[2] l. c. 1903, S. 478.

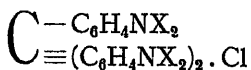
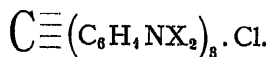
[3] l. c. 1903, S. 481. [4] l. c. 1903, S. 479.

der ungefähr in der Mitte der früher vorhanden gewesenen steht[1] und wahrscheinlich aus drei gleichen, sehr nahe beisammen liegenden Streifen besteht. Die optische Wirkung und mithin auch der Zustand der drei farbentwickelnden Gruppen ist hier offenbar gleich geworden und die Konstitution dieses Farbstoffs kann demnach durch die Formel

$$C \equiv (C_6H_4NHC_6H_5)_3 . Cl$$

dargestellt werden. — Hier sollte also, der oben ausgesprochenen Vermutung entsprechend, die Tendenz der farbentwickelnden Gruppen, in den chinoiden Zustand überzugehen, größer sein, als bei den andern Gruppen der früher angeführten Farbstoffe; *und tatsächlich ist ja auch die Beständigkeit der anfangs erwähnten farbigen (chinoiden) Imine dann am größten, wenn sie phenyliert sind*[2].

Aus dem Gesagten ergibt sich, *daß sich nicht alle Rosanilinfarbstoffe in demselben Zustand befinden und demnach auch nicht einer bestimmten Formel entsprechen können,* wie jene der Diaminotriphenylmethanreihe[3]. Ihre Konstitution wird je nach der Natur der vorhandenen farbentwickelnden Gruppen Formeln entsprechen, welche eine Mittelstellung zwischen den zwei folgenden einnehmen:

$$C \begin{matrix} -C_6H_4NX_2 \\ \equiv(C_6H_4NX_2)_2 . Cl \end{matrix} \qquad\qquad C \equiv (C_6H_4NX_2)_3 . Cl.$$

I. II.

---

[1] l. c. 1903, S. 157.

[2] Es sei darauf hingewiesen, daß nunmehr auch die auffallenden Verschiedenheiten, welche die Spektren mancher Rosanilinfarbstoffe (p-Fuchsin, Hexamethylrosanilin, Hexaäthylrosanilin, Tetramethylrosanilin, Tetraäthylrosanilin; s. *Formánek,* l. c. 1903, S. 475) in Bezug auf die Entfernung von Haupt- und Nebenstreifen zeigen, nicht mehr ganz unerklärlich sind.

[3] Damit soll aber nicht gesagt sein, daß sich alle Diaminotriphenylmethanfarbstoffe in genau gleichen Zuständen befinden.

Formel I entspricht einem (bei Triaminotriphenylmethanfarbstoffen) praktisch nicht erreichbaren Endzustand; Formel II ist jene des Triphenylpararosanilins.

Die im Obigen entwickelten Anschauungen besitzen vielleicht eine allgemeinere Bedeutung. Denn es ist wahrscheinlich, daß auch in andern Farbstoffgruppen ähnliche Verhältnisse herrschen, wie in der Triphenylmethanreihe, und es wäre möglich, daß nunmehr auch die als Pantochromie bezeichnete Erscheinung[1] in einem andern Licht erscheinen wird.

Oxyanthrachinone.

Die schon in einem früheren Abschnitt[2] angeführte Regel, daß α-ständige Hydroxylgruppen Rot-Blaufärbung, β-ständige Gelb-Braunfärbung bedingen, hat zu einer Hypothese geführt, derzufolge sich bei dominierendem Einfluß eines α-ständigen Hydroxyls orthochinoide und beim Überwiegen des Einflusses eines β-Hydroxyls parachinoide Kerne bilden sollen. Entscheidend für die Farbe[3] eines Oxyanthrachinonfarbstoffes wäre demnach die Stellung der vorhandenen Hydroxylgruppen zu den CO-Gruppen. Bei Alizarin ist bekanntlich das in Ortho stehende Hydroxyl von überwiegendem Einfluß; der Farbstoff färbt rot. Bei den Dioxyanthrachinonen 1.3, 1.6 und 1.7 hingegen hat das β-ständige Hydroxyl einen stärkeren Einfluß auf die Farbe, denn diese Stoffe färben alle gelb bis braun.

Es muß aber natürlich auch *die Stellung der Hydroxylgruppen zueinander*, wenigstens dann, wenn sie sich in einem Kern befinden, die Farbe beeinflussen. So zeigt sich die Wirkung einer Metastellung von Hydroxylen besonders auffällig beim 1.3-Dioxy- und dem 1.2.3-Trioxyanthrachinon; das

---

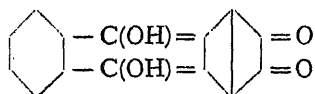
[1] *Hantzsch*, Ber. *42,* 966, 986, 1000, 1007 (1909).

[2] «Chromogene, chromophore und auxochrome Gruppen».

[3] Darunter wird die Farbe, die der Aluminiumlack des betreffenden Farbstoffs auf Schafwolle zeigt, verstanden.

erstere färbt gelb, das letztere gelblichbraun. Hier tritt demnach der Einfluß des α-ständigen Hydroxyls vollständig zurück und dies gibt auch eine Erklärung dafür, daß beim Eintritt eines Hydroxyls in das Alizarin in Stellung 4 die Farbe, trotz der α-Stellung des neu eingetretenen Hydroxyls, gelblicher ist als die des Alizarins.

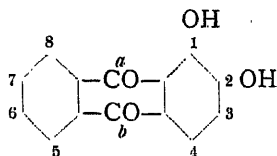
Sehr überraschend ist das tinktorielle Verhalten des 2.3-Dioxyanthrachinons, da es mit zwei Hydroxylen in β (und demnach ohne ein Hydroxyl in α) nicht etwa gelb, sondern braunrot färbt. Hier wird offenbar die Farbe in erster Linie durch die Orthostellung der Hydroxyle zueinander bestimmt und dies könnte Bindungsverhältnisse ermöglichen, die jenen, welche die folgende Formel enthält, nahekommen:

$$\begin{array}{l}-\mathrm{C(OH)}= \qquad =\mathrm{O}\\ -\mathrm{C(OH)}= \qquad =\mathrm{O}\end{array}$$

In dieser Formel wären sowohl ortho- wie auch parachinoide Bindungen vorhanden, und man wird zu der Frage geführt, ob bei Oxyanthrachinonen ausgesprochen ortho- oder parachinoide Konstitutionen überhaupt angenommen werden sollen und dürfen! Eine eingehende Überlegung führte den Verfasser dieser Schrift zur Verneinung dieser Frage. Denn zunächst erscheint es wahrscheinlich, daß eine *vollkommene* chinoide Umlagerung nur dann zustande kommen dürfte, wenn keine Hemmungen vorhanden sind. Ist aber die Tendenz zu orthochinoider, wie auch zu einer parachinoiden Umlagerung im Moleküle gleichzeitig vorhanden, dann dürfte es zu einem Valenzausgleich kommen, der einen Zustand schafft, welcher zwischen den beiden Grenzzuständen, der ortho- und der parachinoiden Form liegt. Nähert sich dieser «*gemischt-chinoide*» Zustand der Orthochinonform, so wird der Farbstoff rot bis blau, im andern Falle gelb bis braun sein.

Zur Begründung dieser Anschauung sei zunächst bemerkt, daß das Vorhandensein einer Tendenz zu chinoiden Umlage-

rungen bei diesen Farbstoffen bisher nicht bezweifelt worden ist. Die Chinontheorie vermag aber nicht eine Erklärung der Farbänderungen zu geben, die der Eintritt eines Hydroxyls in das Molekül eines Oxyanthrachinonfarbstoffs bewirkt, während dies mit Hilfe der neuen Anschauung eher möglich ist (s. w. u.). Und endlich steht das Verhalten des Alizarins, des Purpurins und anderer Oxyanthrachinone, die hier sichtbar werdende allmähliche *Farbentwicklung*[1] in völligem Einklang mit der Annahme von verschiebbaren Zuständen[2], während die Chinontheorie diese Erscheinung nicht zu erklären vermag.

Betrachtet man von diesem neuen Standpunkte aus die Trioxyanthrachinone, welche durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in den nicht substituierten Kern des Alizarins entstehen,

OH (1), 2 OH; 8, 7, 6, 5; a —CO—, b —CO—; 3, 4

stehen, bei welchen daher hauptsächlich wohl die Stellung des neuen Hydroxyls zu den CO-Gruppen von maßgebendem Einfluß auf die Farbe sein dürfte, so findet man, *daß die von der dritten Hydroxylgruppe erwartete optische Wirkung dann am stärksten ist, wenn sie sich in einer solchen Stellung befindet, in welcher sie imstande ist, der antagonistischen Wirkung der im andern Kern befindlichen Hydroxylgruppe am besten entgegenzuwirken.* Die gilbende Wirkung eines in 6 oder 7 eintretenden Hydroxyls ist demnach in der Stellung 6 stärker (als in 7), weil es hier die Parastellung zur *a*-CO-Gruppe einnimmt und dadurch der Tendenz zu orthochinoider Umlagerung der Gruppen OH in 1 und CO in *a* entgegenwirken kann. In analoger Weise äußert sich die bläuende Wirkung des dritten Hydroxyls in

[1] Siehe «Chinontheorie».
[2] *H. Kauffmann*, Ber. *49*, 1324 (1916).

Stellung 5 stärker als in 8, weil seine Orthostellung zu CO in *b* die Tendenz dieser Gruppe zu parachinoider Umlagerung mit dem Hydroxyl in 2 entgegenwirkt.

Die im obigen erörterte Hypothese des «gemischt-chinoiden» Zustands kann allerdings nicht durch Formeln zum Ausdruck gebracht werden[1], um so mehr, als ja auch zwischen den vorhandenen Hydroxylgruppen Valenzbeziehungen wahrscheinlich vorhanden sind; unsere Formelsprache darf aber doch auch nicht zum Hemmschuh für das Bestreben werden, zu einem besseren Verständnis der beobachteten Erscheinungen zu kommen. Wenn sich hiebei auch nur einzelne Regeln (wie die oben angeführte bei Trioxyanthrachinonen) ergeben sollten, die das Studium erleichtern und deren Gültigkeit geprüft werden kann, so bedeutet dies immerhin schon einen Fortschritt.

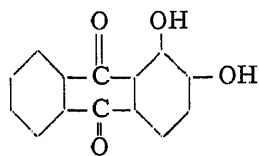
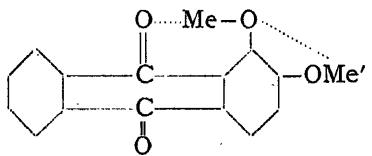
Ebenso wie die Theorie des verteilt-chinoiden Zustands zu dem Schlusse geführt hatte, daß die verschiedenen Triaminotriphenylmethanfarbstoffe eine verschiedene Konstitution besitzen müssen, nötigt uns auch die analoge Hypothese des gemischt-chinoiden Zustands zu der Annahme von verschiedenen Zuständen bei Oxyanthrachinonen, die man bisher als gleich konstituiert angesehen hatte. Diese Anschauung ist übrigens, *im wesentlichen,* nicht neu; denn es hatte *Ad. Baeyer* schon im Jahre 1890 etwas Ähnliches für Benzolderivate überhaupt angenommen[2], und in neuerer Zeit ist die Annahme, daß die durch die geltende Valenzlehre ausdrückbaren Konstitutionsformen nur Grenzzuständen entsprechen und daß allen andern Zuständen mittlere oder dazwischenliegende Konstitutionen zukommen, von *H. Kauffmann*[3] in bestimmter Weise zum Ausdruck gebracht worden. —

---

[1] Mit Hilfe von Partialvalenzen wäre dies wohl möglich.

[2] Ber. *23,* 1272 (1890).

[3] «Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution» (*Ahrens* Sammlung), S. 88; Ber. *49,* 1324 (1916.

In neuester Zeit, als das obige Kapitel schon niedergeschrieben war, erschien eine Abhandlung von *R. Scholl* und *A. Zinke*[1], in welcher die Salze und Lacke von Alizarin und andern Oxyanthrachinonen als innere Komplexverbindungen aufgefaßt werden. Der Unterschied im Verhalten von Alizarin in freiem Zustand und als Salz wäre dieser Theorie zufolge durch folgende Formulierung zum Ausdrucke zu bringen:

I.
schwachfarbige Form

II.
starkfarbige Form

Scholl und *Zinke* nehmen daher an, daß sich sowohl zwischen Hydroxyl und (ortho- oder paraständigem) Carbonyl, wie auch zwischen Hydroxylen selbst Komplexringe bilden können[2].

Will man von dieser Grundlage ausgehend das Verhalten der Oxyanthrachinone verstehen, dann muß man wohl, im Hinblick auf die Erscheinung der allmählichen Farbentwicklung, welche sich bei diesen Stoffen zeigt[3], annehmen, daß die in Formel II durch eine Punktlinie angedeutete Bindung zwischen dem Metall in Stellung 1 und dem benachbarten Carbonyl in seiner Stärke veränderlich ist. Wenn demnach die Bildung eines solchen Komplexringes die hauptsächlichste Ursache der Farbigkeit bildet, so wird man eine allmähliche Entwicklung derselben am einfachsten durch ein allmähliches Stärkerwerden der Bindung zwischen Hydroxyl und Carbonyl erklären können.

---

[1] Ber. *51,* 1419 (1918); s. a. *O. Baudisch,* ib. *52,* 146 (1919).

[2] Eine Stütze dieser Annahme bilden namentlich die diesbezüglichen Untersuchungen von *P. Pfeiffer,* Ann. Chem. *398,* 137 (1913).

[3] Siehe das Kapitel «Die Chinontheorie».

Nimmt man nun an, daß diese zwischen Hydroxyl und Carbonyl bestehende Bindung in ihrer Stärke veränderlich ist, dann würde ein Stärkerwerden derselben — wie ein Blick auf die Formel zeigt — schließlich zu einer orthochinoiden Struktur führen. Die Formel II kann demnach als eine zwischen chinoider und benzoider Struktur stehende Zwischenform aufgefaßt werden, und es kann eine solche Form kaum ohne eine (gleichzeitig auftretende) Änderung in den Bindungsverhältnissen des ganzen aromatischen Kerns gedacht werden. Dann gelangt man aber zu Vorstellungen, die jenen, welche früher als «gemischt-chinoide Theorie» entwickelt worden sind, recht verwandt sind; um so mehr, als *Scholl* und *Zinke* auch eine Beziehung zwischen dem in 2 stehenden Metall und der paraständigen Carbonylgruppe für durchaus möglich halten. —

Eine Frage bleibt aber nach wie vor unentschieden: die Frage nach der Konstitution der Farblacke. Denn wenn auch die eine wie die anderer dieser Theorien zur Erklärung des Verhaltens der Alkali- und Erdalkalisalze dieser Farbstoffe hinreicht, so fehlt uns doch noch immer eine Vorstellung, durch welche der Unterschied, welcher zwischen diesen Salzen und den wirklichen Farblacken besteht: die viel größere Beständigkeit der letzteren Säuren gegenüber, erklärt werden könnte. —

Chinonimidfarbstoffe.

Zahlreiche, interessante Arbeiten, deren Studium dem Anfänger sehr zu empfehlen ist, hatten zu der Erkenntnis geführt, daß eine größere Anzahl von Farbstoffgruppen, und zwar die Indamine, Indophenole, Thiazine, Oxazine, Eurhodine, Safranine, Induline, Nigrosine und schließlich auch das Anilinschwarz, als Chinonimidderivate aufzufassen sind. Die Konstitutionsformeln, zu welchen man hiebei gelangt war, sind im folgenden zusammengestellt:

$NR_2 =$ ⟨ $= N -$ ⟩ $- NR_2$; Cl

Indamin

$O =$ ⟨ $= N -$ ⟩ $- NR_2$

Indophenol

$NR_2 =$ ⟨ $= N -$ / $- S -$ ⟩ $- NR_2$; Cl

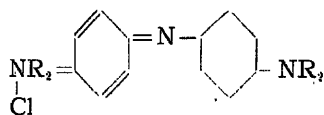
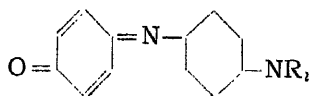
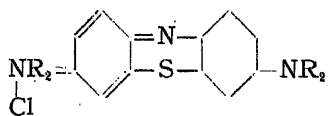
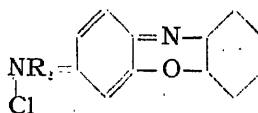
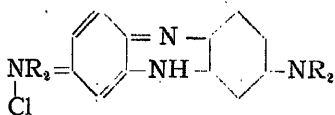
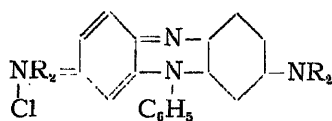
Thiazin

$NR_2 =$ ⟨ $= N -$ / $- O -$ ⟩ ; Cl

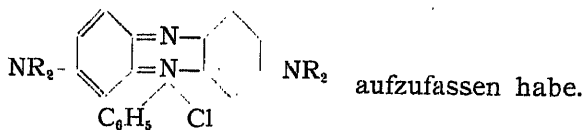
Oxazin

$NR_2 =$ ⟨ $= N -$ / $- NH -$ ⟩ $- NR_2$; Cl

Eurhodin

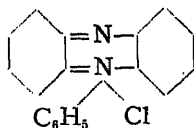
$NR_2 =$ ⟨ $= N -$ / $- N -$ (C_6H_5) ⟩ $- NR_2$; Cl

Safranin

Diese Formulierung, als parachinoide Verbindungen, schien anfangs ganz passend zu sein, und man war nur bei unsymmetrisch gebauten Derivaten im Zweifel, welcher Hälfte des Moleküls man eine chinoide Form beilegen solle.

Später wandte sich das Interesse der wissenschaftlich arbeitenden Farbenchemiker hauptsächlich den Safraninen zu. Von der Wende des Jahrhunderts an bis auf den heutigen Tag erschienen zahlreiche Abhandlungen, welche sich hauptsächlich mit der Frage beschäftigten, ob man die Safranine nicht als *ortho*chinoide Verbindungen, als « Azoniumverbindungen » entsprechend der Formel:

$NR_2 -$ ⟨ $= N -$ / $= N -$ (C_6H_5, Cl) ⟩ NR_2 aufzufassen habe.

Aus dem reichen Tatsachenmaterial dieser Arbeiten, welche wir namentlich *R. Nietzki, F. Kehrmann, O. Fischer, E. Hepp* und *Jaubert* verdanken, möge nur angeführt werden, daß die starke Basizität der Safranine und die von *Kehr-*

mann[1] verwirklichte Überführung des einfachsten Safran in Phenylphenazoniumchlorid

$$C_6H_5 \quad Cl$$

starke Stützen für die Auffassung dieser Farbstoffe als ort chinoide Verbindungen zu sein schienen[2]. Die erwäh Überführung gelang nämlich durch Entfernung der in d beiden Kernen symmetrisch sitzenden Stickstoffgruppen ül die Diazoverbindungen, womit erwiesen war, daß sich di — unter den Bedingungen, die bei der Arbeit eingehal worden waren — wie normale Aminogruppen verhalten. U es konnte die entstandene Base, wenn man sie überhaupt eine chinoide Verbindung auffassen wollte, nur orthochin konstituiert sein. Man zog hieraus zunächst den Schluß, d auch die Safranine eine orthochinoide Konstitution besäß Die Vertreter dieser Anschauung gingen aber bald nc weiter und faßten nunmehr alle Farbstoffe, die man v Azoniumbasen ableiten konnte, als orthochinoid konstituie Verbindungen auf und übertrugen endlich diese Auffassu auch auf die bisher als parachinoid geltenden Thiazine, (azine[3] und schließlich auch auf andere Farbstoffgruppen, nicht zu den Chinonimidderivaten gehören.

Unbestritten parachinoid blieb nur die Gruppe der I amine und Indophenole.

Diese Theorie, die durchaus nicht die Zustimmung al Fachgenossen gefunden hatte[4], erhielt eine Stütze durch je

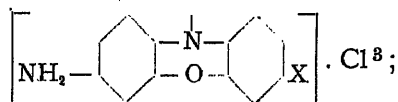
[1] Ber. *29*, 2316 (1896).

[2] Eine kritische Besprechung dieser Auffassung findet man des Verfassers Lehrbuch der Farbenchemie, 3. Aufl. (1907), S.

[3] *Kehrmann*, Ber. *32*, 2601 (1899).

[4] *Hantzsch*, ib. *38*, 2146 (1905); *39*, 153, 1365 (1906). *R. Pumme* und *S. Gassner*, ib. *46*, 2310 (1913). *J. v. Braun* und *G. Aust*, ib. 989 (1916).

Arbeiten von *F. Kehrmann* und *A. Werner*, welche schon bei Besprechung der Oxoniumsalze erwähnt worden sind. Nun hatten diese zwar gezeigt, daß man wohl berechtigt ist, die Existenz von orthochinoiden Verbindungen in der Gruppe der Chinonimidderivate anzunehmen. Man hatte aber doch zu wenig berücksichtigt, daß eine ganze Reihe von Tatsachen nur durch die Annahme erklärlich erscheint, daß bei diesen Stoffen Desmotropie eine Rolle spielt. Es hatte ja schon im Jahre 1898 *F. Kehrmann*[1] darauf hingewiesen, daß die Lage der Doppelbindungen in diesen «Azoniumverbindungen» nicht unveränderlich sein könne, daß man vielmehr labile Gleichgewichtszustände «mit einer für jeden einzelnen Fall verschiedenen, aber diesen charakterisierenden Lage des Schwerpunkts» anzunehmen habe. Man wußte auch nicht, daß die Erkenntnisse auf diesem Gebiete noch zu gering waren, um Analogieschlüsse ziehen zu dürfen. So ist z. B. die so auffallend verschiedene Farbe der von *F. Kehrmann*[2] beschriebenen phenylierten Mono- und Diaminooxazine der Benzolreihe ein Beweis dafür, daß die angenommene Analogie dieser Farbstoffgruppe mit den Azinen doch nicht immer vorhanden ist. Ein anderes Beispiel hiefür bietet das einfachste Oxazin

$$\left[NH_2-C_6H_3\begin{matrix}-N-\\-O-\end{matrix}C_6H_3X\right].Cl$$ [3];

dasselbe ist rot, in X durch Aminreste substituiert entstehen aber die blauen Farbstoffe, während in der Gruppe des Safranins ein solcher Farbwechsel bekanntlich nicht auftritt. — Aber auch scheinbar ganz analog gebaute Farbstoffe, die derselben Gruppe angehören, weisen manchmal Verschiedenheiten auf, die auf eine verschiedene Konstitution hindeuten. So ist z. B. das von *Kehrmann* und *W. Helwig*[4] gefundene 3-Aminoisorosindulin rot, sein Dimethyl- und Phenylderivat

[1] Ber. *31,* 977 (1898). [2] ib. *34,* 1625 (1901).
[3] ib. *42,* 348 (1909). [4] Ber. *30,* 2629 (1897).

aber rein blau, während andere Monaminoazine eine rote, höchstens rotviolette Farbe besitzen.

Später kehrte man doch teilweise zu der alten Theorie zurück, indem man die Möglichkeit zugab, daß einzelne Farbstoffe der Thiazin-, Oxazin- und Azinreihe doch parachinoid konstituiert sein könnten[1]. Ein völliger Umschwung der Meinungen trat aber im Jahre 1913/14 ein. Er wurde bewirkt durch eine umfassende, vergleichende optische Untersuchung der ein- und mehrsäurigen Salze dieser Farbstoffe, welche *Kehrmann, E. Grandmougin* und *E. Havas*[2] durchgeführt haben. Dieselbe führte zu dem Resultate, daß hier Desmotropie zwischen para- und orthochinoider Form eine dominierende Rolle spiele und daß eine Reihe von wichtigen Farbstoffen, wie Methylenblau, Lauthsches Violett und Safranin, doch besser als parachinoide Verbindungen zu betrachten sind.

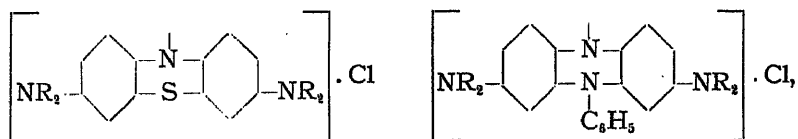
Man wird sich dieser Auffassung, welche als das Endresultat aller bisherigen Forschungen auf diesem Gebiete zu betrachten ist, mit dem Vorbehalt anschließen können, daß die bei allen diesen Verbindungen angenommenen para- und orthochinoiden Formen doch nur gewissermaßen Grenzzustände darstellen. Einzelnen Verbindungen in der großen Gruppe der Chinonimidderivate wird man eine orthochinoide, anderen eine parachinoide Konstitution zuschreiben können; den meisten aber nicht. Denn angenommen, es würde ein solches orthochinoides Derivat durch sukzessive Änderung seines chemischen Charakters schließlich so verändert werden, daß man es als ein Paraderivat auffassen kann, dann wird man wohl in allen jenen Stoffen, die als Zwischenstufen auftreten, die Tendenz zur Bildung der *beiden* Formen, der orthochinoiden sowohl wie der parachinoiden, gleichzeitig, von Stufe zu Stufe wechselnd annehmen müssen. Es müssen daher in allen diesen Verbindungen verschiedene Valenzabsättigungen vorhanden sein; d. h. sie müssen verschieden

[1] *Kehrmann,* ib. *39,* 926 (1906); siehe auch ib. *40,* 2071 (1907).
[2] Ber. *47,* 1881 (1914).

konstituiert sein, auch wenn sie sich sehr nahe stehen! Mit andern Worten, es kann ein plötzlicher Übergang, ein Sprung von der einen Form zur andern wohl nicht als wahrscheinlich angenommen werden.

Dem Verfasser dieses Buches erscheint daher die Hypothese des «gemischt-chinoiden» Zustands auch hier, wie in der Gruppe der Oxyanthrachinone, die einzige Möglichkeit[1] zu bieten, eine den Tatsachen entsprechende Vorstellung der hier herrschenden Verhältnisse zu gewinnen.

Der Gebrauch ortho- und parachinoider Konstitutionsformeln wird demnach nur in vereinzelten, gut studierten Fällen einige Berechtigung haben, und es wäre offenbar besser, wenn man wenigstens in allen anderen Fällen Formeln anwenden würde, welche diese Schwierigkeit ganz umgehen, wie etwa die folgenden:

$$\left[NR_2 - C_6H_3 \begin{matrix} -N- \\ -S- \end{matrix} C_6H_3 - NR_2 \right] . Cl \qquad \left[NR_2 - C_6H_3 \begin{matrix} -N- \\ -N- \\ C_6H_5 \end{matrix} C_6H_3 - NR_2 \right] . Cl,$$

die zwar recht unvollkommen, aber doch nicht unrichtig sind. Solche Formeln würden übrigens auch der von *Kehrmann, E. Havas* und *E. Grandmougin*[2] gefundenen Tatsache, daß bei Safraninen eine «eigentümliche Zentralisation der Basizität der basischen Gruppen» stattfindet, Rechnung tragen[3]. —

Azofarbstoffe.

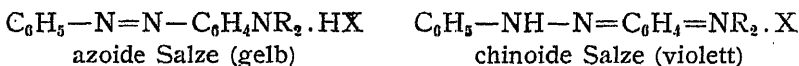
Zufolge der Art ihrer Entstehung können diese Farbstoffe die Azogruppe $-N=N-$, oder die Hydrazongruppe $-NH-N=C_6H_4=$ enthalten. Welche dieser zwei Formen die

[1] Es gibt natürlich auch noch andere Möglichkeiten; das oben Gesagte gilt nur, wenn man von der Chinontheorie nicht ganz abgehen will. — [2] Ber. *46,* 2802 (1913).

[3] Eine solche Formulierung ist, wie ich erst bei der Korrektur dem «Chem. Centralblatt» entnahm, schon von Prof. *Fierz* vorgeschlagen worden.

herrschende ist, bildet eine vielumstrittene Frage, über die sehr viel gearbeitet und geschrieben worden ist. Die allgemein übliche Annahme, daß bei starken positiven Farbänderungen eine Umlagerung der Azoform in die (chinoide) Hydrazonform stattfindet, ist indessen nicht wahrscheinlich, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Bei Untersuchungen über die Konstitution der Azofarbstoffe hat sich die Azoform als die beständigere erwiesen[1]. 2. Nach *Baly* und *Tuck*[2] zeigen eine Anzahl von fettaromatischen Hydrazonen beim Übergang in die entsprechenden Azoverbindungen eine erhebliche Farbverstärkung oder eine positive Farbänderung. Hier ist demnach die Azogruppe das stärkere Chromophor! 3. Nach allen bisherigen Erfahrungen müssen wir annehmen, daß beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure Aminogruppen in die gesättigten Ammoniumgruppen überführt werden, die nicht mehr befähigt sind, eine chinoide Atomgruppierung zu erzeugen. Nun entsteht aber die jedem Analytiker bekannte blaue Kongosäure auch, wenn man den Farbstoff in konzentrierter Schwefelsäure auflöst[3]. Die augenblicklich geltende Meinung, daß die starke positive Farbänderung, welche bei Behandlung von Kongorot mit Säuren entsteht, auf der Bildung einer chinoiden Struktur beruht, ist also recht unwahrscheinlich.

Demnach ist auch die übliche Annahme, daß die Konstitution der zwei Formen, in welchen Salze von Aminoazobenzolen auftreten können, in den Formeln[4]:

$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4NR_2 . HX$	$C_6H_5{-}NH{-}N{=}C_6H_4{=}NR_2 . X$
azoide Salze (gelb)	chinoide Salze (violett)

zum Ausdruck gebracht werden sollen, nicht wahrscheinlich. — Dagegen hat eine Annahme, die von *F. Kehrmann* ge-

---

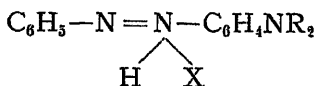
[1] *R. Willstätter* u. *H. Veraguth*, Ber. *40,* 1432 (1907); *R. Auwers*, ib. *40,* 2154 (1907).

[2] Journ. Chem. Soc. *89,* 982 (1906).

[3] *A. Hantzsch,* Ber. *48,* S. 165 (1915).

[4] *Hantzsch* und *Hilscher,* ib. *41,* 1171.

macht worden ist[1], zufolge welcher die «dunkelfarbigen» Salze durch eine Salzbildung in der Azogruppe

$$C_6H_5-N=\underset{H\quad X}{\overset{}{N}}-C_6H_4NR_2$$

entstehen sollen, viel für sich. Zugunsten derselben spricht der Umstand, daß beim Auflösen von Azofarbstoffen in konzentrierter Schwefelsäure meist starke positive Farbänderungen auftreten, die nicht durch die Aminogruppe bedingt sein können, weil diese, ähnlich wie bei den basischen Triphenylmethanfarbstoffen (und auch in andern Fällen) inaktiviert werden dürfte. Für die *Kehrmann*sche Auffassung spricht auch die von *Thiele* und *Häuser*[2] gefundene Tatsache, daß die chromophoren Wirkungen der Azogruppe besonders dann in Erscheinung treten, wenn mit derselben eine negative Gruppe in direkter Bindung steht. Man könnte auch an Phenazin denken, das eine Atomgruppierung enthält (—C=N—C), die der Azogruppe ähnlich ist; denn es ist gelb und wird bei der Salzbildung rot. Daß die Gruppe $\underset{H\quad X}{-N=}$ (im Gegensatz zur gesättigten Gruppe $—NH_3X$) farbentwickelnde Eigenschaften besitzt, ist schließlich auch bei Chinolin zu sehen, bei welchem die Salzbildung eine starke Verschiebung der Absorption gegen Rot bewirkt. — Gegen die *Kehrmann*sche Auffassung scheint der Umstand zu sprechen, daß sie auf die Oxyazofarbstoffe nicht übertragen werden kann[3]. Die Frage, ob Azofarbstoffe azoid oder chinoid konstituiert sind, ist aber gerade hier mit besonderem Eifer studiert worden, und es müßte jede Theorie, die man bezüglich der Konstitution der Azofarbstoffe aufstellt, den

---

[1] ib. *48,* 1923 (1915).

[2] Ann. Chem. *290,* 6.

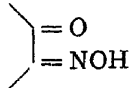
[3] Auf die offenbar auch hier existierenden Säuresalze kann sie natürlich ohne weiteres angewendet werden.

Umstand berücksichtigen, daß bei diesen Verbindungen (namentlich bei o-Oxyazofarbstoffen [1]) die Tendenz zur Umwandlung der Azoform in die Hydrazonform und umgekehrt zweifellos vorhanden ist. Vielleicht wäre es möglich, daß hier, ähnlich wie in den früher besprochenen Farbstoffgruppen, die Azoform und die Hydrazonform Grenzzustände vorstellen, zwischen welchen jene liegen, die den bisher als chinoid betrachteten Azoverbindungen zukommen. Diese Auffassung [2] wäre ebensogut für Aminoazo- wie für Oxyazoverbindungen anwendbar und es könnte eine Stütze für dieselbe in dem von *A. Hantzsch* und *P. W. Robertson* beobachteten Verhalten der Oxyazobenzolsalze [3] erblickt werden. Die Farbe der Lösungen dieser Salze wird nämlich von der Stärke des Kations und der Temperatur in ähnlicher Weise wie Alizarin [4] beeinflußt.

Der Umstand, daß nach Untersuchungen von *Hantzsch* [5] bei Aminoazoverbindungen *drei* optisch verschiedene Salztypen existieren, läßt es möglich erscheinen, daß neben dieser Hypothese auch die *Kehrmann*sche Annahme für eine dieser Typen Geltung haben könnte. Für die in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Azofarbstoffe ist sie jedenfalls am besten geeignet.

Nitrosofarbstoffe.

Wie schon bei Besprechung der Nitrosogruppe gesagt worden ist, kann die heute geltende Auffassung dieser Farbstoffe als Oxime, mit der chromophoren Gruppe: $\left\rangle \begin{matrix} =O \\ =NOH \end{matrix}\right.$

---

[1] Diese zeigen nach *W. B. Tuck* andere Spektren als die wahren Azoverbindungen, C. B. 1900, 776, 270.

[2] *Georgievics,* unveröffentlicht.

[3] Ber. *43,* 116 (1910).

[4] Siehe den Abschnitt «Einwirkungen von starken Säuren auf Farbstoffe» und «Die Chinontheorie».

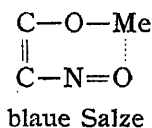
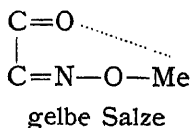
[5] Ber. *42,* 2129 (1909).

nicht als befriedigend angesehen werden. Man kann aber zu einer klareren Auffassung gelangen, wenn man die Ergebnisse der Arbeiten betrachtet, die von *A. Hantzsch* und seinen Schülern über Violursäuren und andere Oximinoketone ausgeführt worden sind [1].

Die Analogie zwischen diesen Stoffen und den Nitrosofarbstoffen ist nämlich so groß, daß man auch auf eine analoge Konstitution schließen kann. Die Repräsentanten der einen wie der andern dieser Gruppen enthalten den farbgebenden Komplex: $\mathrm{Ring}\left\langle \begin{array}{l} C-O \\ | \\ C-N-O \end{array} \right\}$ H, Me; ihre Farbigkeit ist gering und kommt erst in ihren Salzen (bezw. Lacken) zur Entwicklung. Und bei diesen tritt die charakteristische Erscheinung der Pantochromie auf (die Chromlacke der Nitrosofarbstoffe sind braun, ihre Eisenlacke grün).

Die in sehr verschiedenen Farben auftretenden Salze der Violursäuren und anderer Oximinoketone werden von *Hantzsch* als Komplexsalze aufgefaßt, wobei die Verschiedenfarbigkeit durch «Valenzisomerie» entsprechend den folgenden Formeln

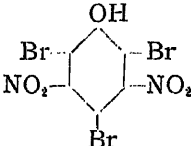
$$\begin{array}{l} C{=}O \cdots\cdots \\ | \\ C{=}N{-}O{-}Me \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C{-}O{-}Me \\ \| \qquad\ \vdots \\ C{-}N{=}O \end{array}$$

gelbe Salze — blaue Salze

erklärt wird. Wie man sieht, stellen diese zwei Formeln Übergangsformen dar, welche zwischen den beiden Grenzzuständen: der Isonitrosoform und der Nitrosoform liegen. Man hat aber bei diesen Oximinoketonen nicht bloß zwei, sondern eine ganze Reihe verschiedenfarbiger Salze aufgefunden, deren Farben und Absorptionskurven deutlich erkennen lassen, daß es sich hier um eine allmählich und in derselben Richtung verlaufende Änderung der Konstitution

[1] Ber. *42*, 966, 978, 1000, 1008 (1909).

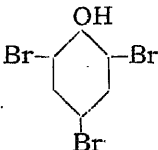
handeln muß. Hiebei zeigt sich die Gesetzmäßigkeit, daß die bei der Salzbildung auftretende positive Farbänderung der Stärke des Kations parallel läuft. Von den Alkalimetallen wirken demnach Lithium und Natrium am schwächsten, Rubidium und Cäsium am stärksten. Die gelben Salzlösungen stehen zufolge ihrer Absorptionskurven den freien Oximinoketonen $\left[\begin{array}{l} \diagdown C=O \\ \;\;\;| \\ \diagup C=NOH \end{array}\right]$ am nächsten, während die in den blauen Lösungen enthaltenen Salze sich den blauen echten Nitrosokörpern $\left[\begin{array}{l} \diagdown C-OH \\ \;\;\;\| \\ \diagup C-NO \end{array}\right]$ nähern. Der Mechanismus dieser Salzbildung besteht demnach in einer auf dem Wege stehengebliebenen Umwandlung der Isonitrosoform in die Nitrosoform, wobei unendlich viele Zwischenstufen denkbar sind. Es handelt sich demnach wahrscheinlich auch hier um verschiebbare Zustände, die durch bestimmte Formeln nicht zum Ausdruck gebracht werden können.

Wenn man diese Auffassung auf die Nitrosofarbstoffe übertragen will, dann hätte man anzunehmen, daß die Salze und Lacke auch ein und dessselben Farbstoffs eine verschiedene Konstitution besitzen. Bei den freien Farbstoffen wäre, ihrer geringen Farbigkeit entsprechend, ein der Oximform nahestehender Zustand anzunehmen, während den Eisenlacken, welche grün sind, eine der Nitrosoform ähnliche Konstitution zugeschrieben werden müßte[1].

---

[1] Für jene Leser, die die einschlägige Literatur nicht kennen, sei bemerkt, daß diese Anschauung bisher öffentlich noch nicht ausgesprochen worden ist und daher die Zustimmung der Fachgenossen noch nicht gefunden hat.

Nitrofarbstoffe.

Die Chinontheorie schien anfangs das Verhalten der Nitrophenole gut zu erklären und es haben auch tatsächlich die chinoiden Formeln bis in die neueste Zeit Geltung gehabt. Es mußte hiebei allerdings angenommen werden, daß jene Nitrophenole, welche schon an sich farbig sind, schon vor der Salzbildung teilweise umgelagert sind.

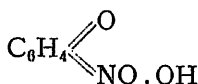
Dieser Erklärung der Farbenverhältnisse bei den Nitrophenolen erwachsen aber Schwierigkeiten durch die Existenz von *roten* Pikraten, die meist recht unbeständig sind, in einzelnen Fällen aber (Thalliumpikrate[1], Pentamethylendiaminpikrat[2]) neben den gewöhnlichen gelben Pikraten als deutlich verschiedene Salze isoliert worden sind. Diese Schwierigkeiten werden noch vergrößert durch den Umstand, daß hier auch in der *Metareihe* ganz analoge Erscheinungen wie bei *Ortho-* und *Paraderivaten* bekannt geworden sind. Schon beim einfachen m-Nitrophenol zeigt sich bei der Salzbildung eine Verstärkung der Farbe und die Tendenz zur Bildung von gelben und roten Salzen. Und speziell beim Tribrom-m-Dinitrophenol: (Benzolring mit OH oben, Br und Br seitlich oben, NO_2 und NO_2 seitlich unten, Br unten), das selbst farblos ist, konnte auch die Existenz deutlich verschiedener farbiger Salze, deren Verschiedenheit nicht etwa durch Wassergehalt oder Molekulargröße bedingt wird, nachgewiesen werden[3]. Da nun die Existenzmöglichkeit von Metachinoiden noch nicht erwiesen ist, so erscheint auch die Anwendung der Chinontheorie auf die Nitrophenole recht gewagt, und dies um so mehr, als die rote Form bei dem erwähnten Metaderivat

---

[1] *W. O. Rabe,* Zeitschr. f. phys. Chem. *38,* 175; s. a. 95.

[2] *Hantzsch,* Ber. *40,* S. 351 (1907).

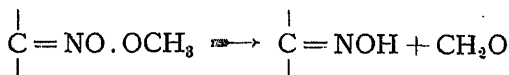
[3] *Hantzsch,* Ber. *40,* S. 330 (1907).

sogar beständiger als bei den o- und p-Nitrophenolen ist. Auch das Verhalten eines anderen, stickstoffreien Phenols, des Tribromphenols: (OH; Br, Br; Br) spricht nicht zugunsten der Chinontheorie; denn auch in diesem Falle, bei welchem doch die Möglichkeit einer chinoiden Struktur mit Recht bezweifelt werden kann [1], ist die Existenz von farbigen Salzen (neben farblosen) nachgewiesen worden [2]. Daß speziell die neuere Chinonformel, mithin die Formel:

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{NO.OH}$$

für die farbigen Nitrophenole, welche einen veränderten Benzolkern enthält, hier keine besondere Rolle spielt, ergibt sich aus Untersuchungen von *A. Hantzsch*, dem wir die meisten Arbeiten über die Nitrophenole zu verdanken haben. Es hatte sich nämlich ergeben, daß bei dem oben geschilderten Verhalten der Nitrophenole bei der Salzbildung der Benzolkern überhaupt keine wesentliche Rolle spielen kann, weil ganz analoge gelbe und rote Salze auch bei Nichtbenzolderivaten, bei Dinitroparaffinen aufgefunden worden sind [3]. Und schließlich hat die Untersuchung zahlreicher Salze von Nitroketonen, welche die Gruppe $\begin{matrix}-CO\\ |\\ CH.NO_2\end{matrix}$, enolisiert: $\begin{matrix}-C(OH)\\ \|\\ C.NO_2\\ |\end{matrix}$ (wie die Nitrophenole) enthalten, gezeigt, daß die

[1] *A. Hantzsch* und *K. Scholtze*, Ber. *40*, 4875 (1907).
[2] *H. A. Torrey* und *W. H. Hunter*, ib. *40*, 4332 (1907).
[3] Ber. *40*, S. 330 (1907).

Formulierung: $\begin{array}{l} C=O \\ | \\ C=NOOH \end{array}$ nur den *farblosen* Formen zuerteilt werden kann, weil das Alkylderivat der Dimethylnitrobarbitursäure, *welches farblos ist,* die typische Spaltung der Nitronsäureester in Oxim und Formaldehyd:

$$\begin{array}{c} | \\ C \\ | \end{array} = NO.OCH_3 \longrightarrow \begin{array}{c} | \\ C \\ | \end{array} = NOH + CH_2O$$

gibt[1] und daher nur der obigen Formel entsprecbend konstituiert sein kann.

Aber auch die den echten Nitrophenolen bisher zugeteilte Formel $C_6H_4\langle{}^{OH}_{NO_2}$ kann im Hinblick auf die völlige optische Analogie des p-Nitrophenols und seiner Derivate mit den Nitrobarbitursäuren nicht mehr als vollkommen befriedigend bezeichnet werden; denn diese letzteren zeigen eine sehr starke selektive Absorption, die nach *Hantzsch*[2] nur durch Annahme einer veränderten, einer «konjugierten» Nitrogruppe[3] erklärt werden kann. O- und m-Nitrophenolderivate besitzen aber noch viel kompliziertere Absorptionskurven!

Man gelangt daher zu dem Resultate, daß es zur Zeit nicht möglich ist, die bei den Nitrophenolen beobachteten Farberscheinungen durch chemische Formeln in *befriedigender* Weise zu erklären[4].

---

[1] ib. *40,* S. 1523 (1907).

[2] *Hantzsch* und *K. Voigt,* Ber. *45,* S. 85 (1912).

[3] Unter «Konjugation» versteht *Hantzsch* eine auf Nebenvalenzwirkung beruhende Beziehung zwischen zwei Gruppen, ausgedrückt durch die Formel: $R.C \langle {}^{X}_{NOO} \rangle (Me, H, CH_3)$, in welcher X eine ungesättigte Gruppe bezeichnet, deren negatives Atom die Nebenvalenzbindung mit dem Metall, bezw. H oder CH_3 eingeht.

[4] Solche Versuche sind von *A. Hantzsch* in mehrfacher Weise: durch Annahme von «Auxochromformeln» (bei welchen eine

Die bei den *freien* Nitrophenolen bestehenden eigentümlichen Farbverhältnisse[1] würden allerdings durch die bisher nicht gemachte Annahme, daß hier die *Assoziation* eine Rolle spiele, verständlich werden. Wenn man nämlich annimmt, daß Pikrinsäure, p-Nitro- und 2.4-Dinitrophenol in festem Zustand assoziiert sind, dann würde die auffallend schwach entwickelte Farbigkeit dieser Stoffe, sowie das sofortige Auftreten einer intensiven Farbe beim Auflösen[2] und das Dunklerwerden von wässerigen Pikrinsäurelösungen beim Erhitzen verständlich sein[3].

Was endlich die Konstitution der Nitraniline betrifft, so kann man zunächst aus dem Umstande, daß sie bei der Salzbildung entfärbt werden, den Schluß ziehen, daß ihre Farbigkeit mit dem dreiwertigen Zustand des Stickstoffs der Amino-

---

lockere Bindung zwischen zwei vorher unverbundenen Gruppen angenommen wird, siehe Ber. *1908,* S. 1202), durch «Konjugation» (s. oben), Stereoisomerie (Ber. *1907,* S. 330) und «Valenzisomerie» (bestehend in einem Bindungswechsel zwischen Haupt- und Nebenvalenzen, s. Ber. *43* [1910], S. 89) gemacht worden.

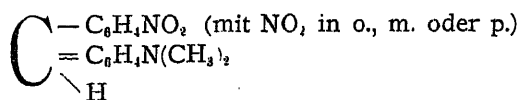
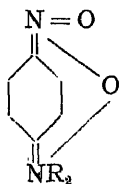
Nach *Baly, Tuck* und *Marsden* (Journ. Chem. Soc. *97,* 571) wäre die Farbigkeit der Nitrophenole und Nitroaniline einfach durch die Tatsache, daß NO_2-, OH- und NH_2-Gruppen die Benzolabsorption stark nach Rot verschieben, zu erklären. Dagegen spricht aber zunächst der Umstand, daß keine dieser Gruppen für sich allein, auch bei mehrfachem Eintritt in das Molekül des Benzols, eine sichtbare Farbe hervorzurufen vermag. Auch vermag diese Hypothese weder die Existenz verschiedenfarbiger Salze bei den Nitrophenolen und verschiedenfarbiger Formen bei den Nitranilinen, noch den chemisch nachweisbaren Einfluß, den die genannten Gruppen aufeinander ausüben (siehe den Abschnitt «Chromogene, chromophore und auxochrome Gruppen», 5. Beispiel) zu erklären.

[1] Siehe den Abschnitt «Chromogene, chromophore und auxochrome Gruppen», 5. Beispiel.

[2] Pikrinsäure ist in ihren wässerigen (gelben) Lösungen *im wesentlichen* monomolekular, in der farblosen Benzollösung assoziiert.

[3] Siehe auch den Abschnitt «Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe».

gruppen in Beziehung steht. Eine weitere Aufklärung bringt uns die Betrachtung des bisher nicht beachteten Verhaltens der Nitroderivate des Leukomalachitgrüns, welche der Formel

$$C\begin{cases} -C_6H_4NO_2 \text{ (mit } NO_2 \text{ in o., m. oder p.)} \\ =C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown H \end{cases}$$

entsprechen. Diese «Leukoverbindungen» besitzen nämlich eine gelbe Farbe, während Nitro- und Aminotriphenylmethane farblos sind. Ihre Farbe wird daher, ebenso wie bei den Nitroanilinen, durch die gleichzeitige Anwesenheit von Nitro- und Aminogruppen im Moleküle bedingt und sie werden auch, ebenso wie die Nitroaniline, durch Säuren entfärbt. *Das Interessante und Wichtige dieses Falles liegt nun darin, daß sich hier die Nitro- und die Aminogruppen in verschiedenen Kernen befinden!*[1] Die Bildung einer chinoiden Struktur ist daher in diesem Falle nicht möglich, und es erscheint demnach auch die Annahme einer chinoiden Konstitution bei den Nitranilinen zunächst unwahrscheinlich und unnötig. In dem einen wie in dem andern Fall wird man als Ursache des Auftretens von Farbigkeit einen zwischen der Nitro- und den Aminogruppen stattfindenden Affinitätsausgleich annehmen müssen, wobei allerdings auch die Bindungsverhältnisse in den betreffenden Benzolkernen kaum unverändert bleiben dürften. Bei den Nitranilinen könnte aber dieser intramolekulare Affinitätsausgleich auch weiter gehen und schließlich zu einer chinoiden Grenzform

[1] Diese Verbindungen stellen demnach einen Übergang von den Nitranilinen zu den schon lange bekannten «Molekülverbindungen» dar, die durch Vereinigung von aromatischen Nitrokörpern mit Aminen entstehen.

(R = H oder Alkyl) führen, welche die Konstitution eines innern Salzes besäße, in welchem, zum Unterschied von den gewöhnlichen farblosen Salzen, der Stickstoff der Aminogruppe nicht gesättigt ist. Zufolge dieser Auffassung könnten die verschiedenfarbigen Formen, die von *Hantzsch* und seinen Schülern bei Nitranilinen gefunden worden sind[1], Zuständen entsprechen, die zwischen dieser chinoiden Form und jener liegen, bei welcher nur eine Bindung der farbentwickelnden Gruppen durch Restvalenzen angenommen wird.

XIV. Farben höherer Ordnung.

Wie schon in der Einleitung gesagt worden ist, bildet Gelb die primitivste Farbe, die durch positive Farbänderung in Rot, Blau bis Grün überführt werden kann. Es sollte nun auch möglich sein, eine noch weitere Verschiebung der Farbe zu bewirken, welche wieder Gelb geben würde! Ein solches müßte sich anders verhalten als ein gewöhnliches, ein «primitives» Gelb; es könnte durch solche Mittel, welche eine negative Farbänderung bewirken, nicht etwa bloß farblos werden, sondern auch in Grün, Blau, Rot usw. übergehen. *Jean Piccard*[2] ist es nun tatsächlich gelungen, ein solches Gelb darzustellen, das er als eine «Farbe höherer Ordnung» bezeichnet. Von der Tatsache ausgehend, daß Tetramethyl- und Diphenylbenzidin bei der Oxydation grüne Salze geben, oxydierte er Tetraphenylbenzidin und erhielt eine Verbindung, die der Erwartung entsprechend eine (orange-)gelbe Farbe besitzt. Damit ist ohne Zweifel eine wertvolle Erweiterung unseres Gesichtskreises geglückt, da wir nunmehr eine neue Möglichkeit zur Erklärung auffallender Farberscheinungen

---

[1] Ber. *43,* 1651, 1662 (1910).
[2] Ber. *46,* 1843 (1913).

kennen gelernt haben. — Solche Erscheinungen finden wir zunächst in der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. Es ist nämlich sehr auffällig, daß beim Übergang eines Diamino- in einen Triaminotriphenylmethanfarbstoff nicht etwa, wie man erwarten sollte, eine positive, sondern eine negative Farbänderung eintritt; denn der Farbstoff

$$C \begin{matrix} -C_6H_5 \\ =(C_6H_4NH_2)_2 \cdot Cl \end{matrix}$$

ist violett und Fuchsin ist rot;

$$C \begin{matrix} -C_6H_5 \\ \equiv(C_6H_4N(CH_3)_2)_2 \cdot Cl \end{matrix}$$

ist blaugrün, während die entsprechenden Triaminotriphenylmethanfarbstoffe violett sind! Die Annahme, daß die Farben der Triaminotriphenylmethanfarbstoffe solche von höherer Ordnung wären, daß also der Übergang der Diamino- in Triaminotriphenylmethanfarbstoffe tatsächlich mit einer *positiven* Farbänderung verbunden wäre, erscheint hier wohl naheliegend. Diese Annahme ist auch schon von *F. Strauß* und *A. Zeime*[1] gemacht worden; doch erscheint sie nicht ohne weiteres zulässig, da man ja sonst jede unerwartete negative Farbänderung, die etwa bei Einführung von Substituenten in einen Farbstoff eintritt, durch das Auftreten von Farben höherer Ordnung erklären könnte.

Ein ganz analoger Farbenwechsel ist von *F. Kehrmann* auch bei Safranin beobachtet worden[2], wie denn überhaupt das Verhalten der Safranine sehr an jenes der Triphenylmethanfarbstoffe erinnert[3]. Andere Beispiele für negative Farbänderungen, die durch den Eintritt von Aminogruppen bewirkt werden, sind folgende: Der violette Farbstoff

---

[1] ib. *46,* 2267 (1913).
[2] Ber. *51,* 468 (1918).
[3] Siehe: «Neuere Ansichten über die Konstitution ...»

(R = H oder Alkyl) führen, welche die Konstitution eines innern Salzes besäße, in welchem, zum Unterschied von den gewöhnlichen farblosen Salzen, der Stickstoff der Aminogruppe nicht gesättigt ist. Zufolge dieser Auffassung könnten die verschiedenfarbigen Formen, die von *Hantzsch* und seinen Schülern bei Nitranilinen gefunden worden sind[1], Zuständen entsprechen, die zwischen dieser chinoiden Form und jener liegen, bei welcher nur eine Bindung der farbentwickelnden Gruppen durch Restvalenzen angenommen wird.

XIV. Farben höherer Ordnung.

Wie schon in der Einleitung gesagt worden ist, bildet Gelb die primitivste Farbe, die durch positive Farbänderung in Rot, Blau bis Grün überführt werden kann. Es sollte nun auch möglich sein, eine noch weitere Verschiebung der Farbe zu bewirken, welche wieder Gelb geben würde! Ein solches müßte sich anders verhalten als ein gewöhnliches, ein «primitives» Gelb; es könnte durch solche Mittel, welche eine negative Farbänderung bewirken, nicht etwa bloß farblos werden, sondern auch in Grün, Blau, Rot usw. übergehen. *Jean Piccard*[2] ist es nun tatsächlich gelungen, ein solches Gelb darzustellen, das er als eine «Farbe höherer Ordnung» bezeichnet. Von der Tatsache ausgehend, daß Tetramethyl- und Diphenylbenzidin bei der Oxydation grüne Salze geben, oxydierte er Tetraphenylbenzidin und erhielt eine Verbindung, die der Erwartung entsprechend eine (orange-)gelbe Farbe besitzt. Damit ist ohne Zweifel eine wertvolle Erweiterung unseres Gesichtskreises geglückt, da wir nunmehr eine neue Möglichkeit zur Erklärung auffallender Farberscheinungen

[1] Ber. *43,* 1651, 1662 (1910).
[2] Ber. *46,* 1843 (1913).

kennen gelernt haben. — Solche Erscheinungen finden wir zunächst in der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. Es ist nämlich sehr auffällig, daß beim Übergang eines Diamino- in einen Triaminotriphenylmethanfarbstoff nicht etwa, wie man erwarten sollte, eine positive, sondern eine negative Farbänderung eintritt; denn der Farbstoff

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ =(C_6H_4NH_2)_2 \cdot Cl \end{cases}$$

ist violett und Fuchsin ist rot;

$$C \begin{cases} -C_6H_5 \\ =\left(C_6H_4N(CH_3)_2\right)_2 \cdot Cl \end{cases}$$

ist blaugrün, während die entsprechenden Triaminotriphenylmethanfarbstoffe violett sind! Die Annahme, daß die Farben der Triaminotriphenylmethanfarbstoffe solche von höherer Ordnung wären, daß also der Übergang der Diamino- in Triaminotriphenylmethanfarbstoffe tatsächlich mit einer *positiven* Farbänderung verbunden wäre, erscheint hier wohl naheliegend. Diese Annahme ist auch schon von *F. Strauß* und *A. Zeime*[1] gemacht worden; doch erscheint sie nicht ohne weiteres zulässig, da man ja sonst jede unerwartete negative Farbänderung, die etwa bei Einführung von Substituenten in einen Farbstoff eintritt, durch das Auftreten von Farben höherer Ordnung erklären könnte.

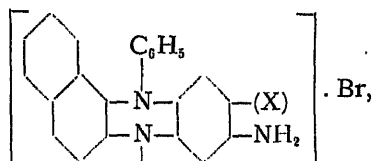
Ein ganz analoger Farbenwechsel ist von *F. Kehrmann* auch bei Safranin beobachtet worden[2], wie denn überhaupt das Verhalten der Safranine sehr an jenes der Triphenylmethanfarbstoffe erinnert[3]. Andere Beispiele für negative Farbänderungen, die durch den Eintritt von Aminogruppen bewirkt werden, sind folgende: Der violette Farbstoff

---

[1] ib. *46,* 2267 (1913).
[2] Ber. *51,* 468 (1918).
[3] Siehe: «Neuere Ansichten über die Konstitution ...»

$$\left[NH_2-C_6H_3\begin{matrix}-N(X)-\\-O-\end{matrix}C_6H_3-NH_2 \right] . Ac.$$

wird durch Substitution mit einer Aminogruppe in X fuchsinrot[1], und denselben Farbwechsel zeigt auch der Farbstoff

$$\left[C_{10}H_6\begin{matrix}-N(C_6H_5)-\\-N-\end{matrix}C_6H_2\begin{matrix}-(X)\\-NH_2\end{matrix} \right] . Br,$$

wenn er durch $-N(CH_3)_2$ in der Stellung (X) substituiert wird[2]. —

Nach *Strauß* und *Zeime*[3] wäre auch die gelbe Farbe des Auramins als eine solche höherer Ordnung aufzufassen. Während nämlich die Acetylierung sonst nur negative Farbänderungen bewirkt, ist das Acetylderivat dieses gelben Farbstoffes auffallenderweise blau. Die spektroskopische Untersuchung hat aber ergeben, daß das Auramin eine andere Konstitution besitzt als sein Acetylderivat und die Farbstoffe der Diaminotriphenylmethanreihe; das Auramin gehört, wie *L. Semper* bewiesen hat[4], einem anderen Typus an. —

In der Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe findet man aber doch Andeutungen für die Existenz von Farben höherer Ordnung bei Farbstoffen der Diaminotriphenylmethanreihe, wie: Äthylgrün und Viridin, und bei jenen Derivaten des Malachitgrüns, welche im nicht substituierten Kern desselben Halogen oder NO_2 in Parastellung enthalten; denn alle diese Farbstoffe zeigen eine *gelblich*-grüne Farbe. —

Die in einem früheren Abschnitt[5] besprochenen eigentümlichen negativen Farbänderungen, welche bei der Bildung

[1] *F. Kehrmann* und *A. Saager*, Ber. *36*, 475 (1903).
[2] Ders. ib. *31*, 977 (1898). [3] l. c.
[4] Ann. Chem. *381*, 234.
[5] « Verkettung und Ringbildung ».

von Ringen mit Hilfe von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff eintreten, führen zu der Vermutung, daß vielleicht auch hier die negativen Farbänderungen durch das Auftreten von Farben höherer Ordnung vorgetäuscht werden könnten. Gegen diese Vermutung spricht aber der Umstand, daß analoge Ringbildungen bei gelben Stoffen zu farblosen Verbindungen führen. — Über die früher[1] erwähnte sonderbare Farbengleichheit von Phenosafranin und Naphtylrot kann heute noch kein Urteil abgegeben werden. Dagegen ist bei einem von *Kehrmann* und *M. Cordone*[2] dargestellten Azin (Isorosindulin Nr. 16) das Vorhandensein einer Farbe höherer Ordnung wohl nachgewiesen worden[3], und es wäre nicht unmöglich, daß solche auch bei jenen interessanten Farbänderungen auftreten, die beim Auflösen von einigen Azinen in Schwefelsäure stattfinden[4]. — Schließlich findet man in der Gruppe der Anthrachinonküpenfarbstoffe sehr eigentümliche Farberscheinungen, die bisher nicht erklärt werden konnten. Manche dieser Farbstoffe zeigen nämlich bei der Reduktion (Küpenbildung) eine mehr oder weniger starke *positive* Farbänderung, während wir nach unseren Erfahrungen in andern Farbstoffgruppen eine Entfärbung erwarten würden! So gibt z. B. das gelbe Flavanthron[5] eine blaue Küpe, das gelbe Auranthron[6] eine braunrote und das orange Pyranthron[7] eine rote Küpe. Eine Erklärung dieser Erscheinungen durch die Annahme, daß diese Farbstoffe Farben höherer Ordnung besitzen, ist zwar noch nicht gemacht worden, aber recht naheliegend. Man darf indessen nicht außer Acht lassen, daß in einzelnen Fällen, bei welchen wir eine solche Annahme nicht machen

[1] «Allgemeines über die Abhängigkeit der Farbe von einzelnen Gruppen».

[2] Ber. *46,* 2977 (1913).

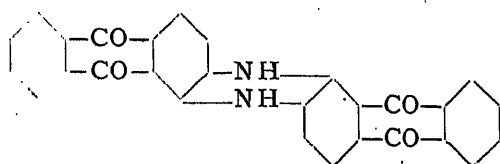
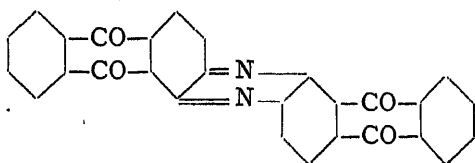
[3] *E. Havas,* ib. *47,* 994 (1914).

[4] S. das Kapitel «Einwirkung von starken Säuren auf Farbstoffe».

[5] Siehe *Georgievics-Grandmougin,* Lehrbuch S. 441.

[6] ib. S. 440. [7] ib. S. 442.

dürfen, positive Farbänderungen durch Reduktion bewirkt werden. So sind die Chinhydrone, welche man als Reduktionsprodukte der entsprechenden Chinone auffassen kann, positiver farbig als die Chinone selbst. Auch sei daran erinnert, daß die Hydrochinoxaline farbig, die Chinoxaline aber meist farblos sind. — Die einzigen Fälle, in welchen man eine Erklärung solcher Farbänderungen versucht hatte, betreffen das Indanthren und den Indigo:

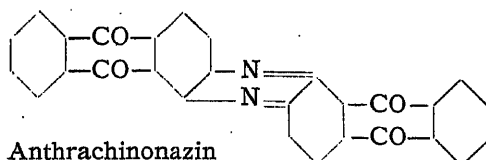
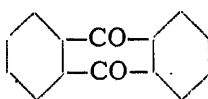
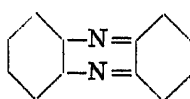
Oxydiert man Indanthren, so erhält man das entsprechende Azin:

Indanthren (blau)

Anthrachinonazin (grün-gelb)

Diese Verbindung besitzt auffallenderweise eine grün-gelbe Farbe, und wenn man sie reduziert, so erhält man wieder das blaue Indanthren. Eine solche Farbänderung ist ungewöhnlich, da man bei der Reduktion von gelben Stoffen eher eine völlige Entfärbung als einen so starken positiven Farbwechsel erwarten würde.

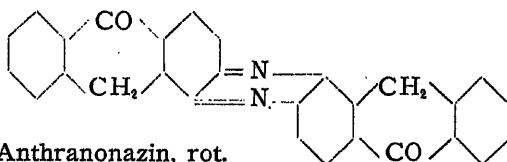
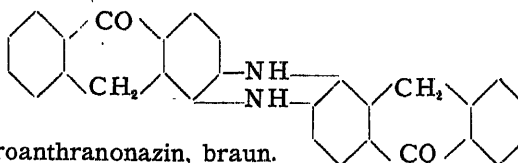
Nach *R. Scholl*[1], dem wir eine eingehende Untersuchung des Indanthrens verdanken, wäre die Farbe desselben, welche positiver erscheint als die des entsprechenden Azins, durch eine «auxochrome» Wirkung der NH-Gruppen zu erklären[2].

[1] Ber. *36,* 3410, 3427 (1903).

[2] l. c. S. 3426.

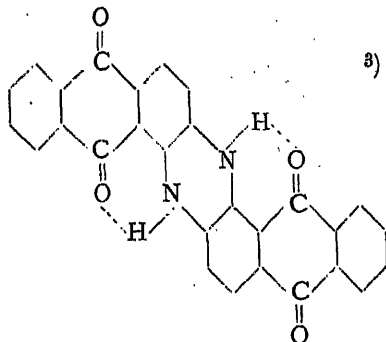
Es ist aber noch eine andere Erklärung möglich, wie im folgenden gezeigt werden wird. Vergleicht man nämlich die Formel des erwähnten Azins mit jenen des (gelben) Anthrachinons und des (gelben) Phenazins:

Anthrachinonazin

Anthrachinon

Phenazin

dann erscheint es doch recht auffallend, daß diese Stoffe die gleiche Farbe besitzen sollen; enthält doch das Azin den Atomkomplex des Anthrachinons zweimal und überdies noch die *chromophore* Azingruppe. Seine Farbe ist überdies nicht etwa rötlich-, sondern *grünlich*-gelb, also negativer als die des Anthrachinons und Phenazins.

Die scheinbar positivere Farbe des Indanthrens kann auch nicht durch die Annahme erklärt werden, daß die Hydroazingruppe ein stärkeres Chromophor ist als die Azingruppe, da das, ebenfalls von *Scholl* gefundene, Anthranonazin eine positivere Farbe als sein N-Dihydroprodukt besitzt.

Anthranonazin, rot.

N-Dihydroanthranonazin, braun.

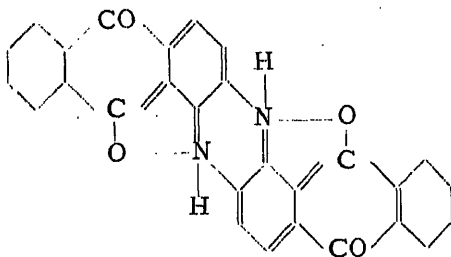
Dieser Fall fügt sich übrigens auch nicht der *Scholl*schen Regel[1].

Eine Erklärung des Übergangs von Grüngelb in Blau bei der Reduktion des Anthrachinonazins könnte aber nach *Scholl*[2] die Annahme bieten, daß Indanthren die Konstitution einer innern Komplexverbindung besitzt:

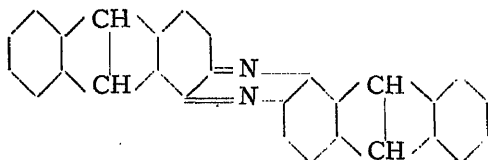
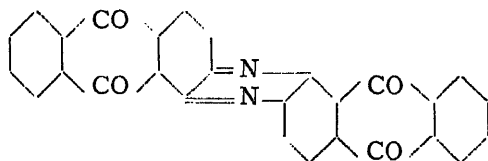
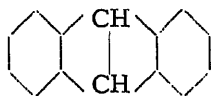
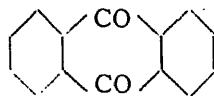
[3])

Eine solche Beziehung zwischen den NH- und CO-Gruppen könnte nun wohl die zwischen Indanthren und dem Anthra-

[1] Diese Regel (Ber. *36,* S. 3426 [1903]) lautet: «Wenn Chromogene, die mehr als ein Chromophor enthalten, in der Weise reduziert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine *Vertiefung* der Farbe verbunden sein».

[2] Briefliche Mitteilung.

[3] Zur Erklärung der blauen Farbe des Indanthrens hatte schon früher *M. Claasz* (Ber. *49,* S. 2094 [1916]) eine Betainformel, die chinoide Benzolkerne enthält, vorgeschlagen:

chinonazin bestehenden Farbunterschiede erklären; beim Anthranonazin (s. o.) ist sie aber nicht vorhanden und doch hat auch diese Verbindung eine viel positivere Farbe als das Anthrachinonazin.

Faßt man alle diese Umstände ins Auge, so gelangt man zu der Vermutung, daß das Grüngelb des Anthrachinonazins eine Farbe höherer Ordnung sein könnte!

Auch die Farbe des Anthrazins, der Stammsubstanz aller dieser Verbindungen, bildet eine Stütze für diese Auffassung. Das Anthrazin steht nämlich zum Anthrachinonazin in demselben Verhältnis wie Anthracen zu Anthrachinon:

Anthrazin, braun bis braunrot[1] oder gelb[2].

Anthrachinonazin, grüngelb.

Anthracen, farblos. | Anthrachinon, gelb.

und es führt der Vergleich dieser zwei Stoffpaare zu folgendem Schluß:

Wenn die Farbe des Anthrachinonazins ein primitives Grüngelb ist, dann sollte die entsprechende Anthracenverbindung farblos sein. Die braune oder gelbe Farbe des

[1] Ber. *36,* 3445 (1903). [2] ib. *40,* S. 933 (1907).

Anthrazins erscheint daher nur dann leicht verständlich, wenn man das Gelb des Anthrachinonazins als eine Farbe höherer Ordnung auffaßt. —

Ähnliche Verhältnisse dürften auch beim *Flavanthren* bestehen, dessen Reduktionsprodukte von *R. Scholl*[1] in eingehender Weise untersucht worden sind. Nimmt man an, daß das Gelb des Flavanthrens eine Farbe höherer Ordnung ist, dann würde sich bei seiner Reduktion der folgende allmählich verlaufende negative Farbwechsel ergeben:

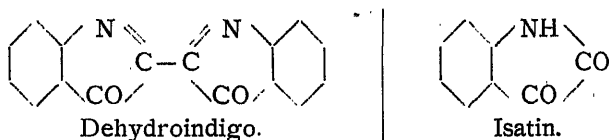
Gelb (Indanthren) — blaugrün (Dihydroflavanthrenhydrat) — rot (β-Tetrahydroflavanthren in NaOH gelöst) — braun (α-Tetrahydroflavanthrenhydrat in NaOH gelöst) — gelb (β-Hexahydroflavanthren in NaOH gelöst). —

Ähnlich wie Indanthren wird auch *Indigo* durch Oxydation in eine Verbindung verwandelt, deren Farbe scheinbar negativer ist als die des Indigo. Dieses von *L. Kalb*[2] dargestellte Oxydationsprodukt, der *Dehydroindigo,* ist nämlich gelbrot, und auch hier muß man sich bei Betrachtung seiner Formel wundern, daß es nicht viel anders farbig sein soll als Isatin (braunrot).

N N C—C CO CO

Dehydroindigo.

NH CO CO

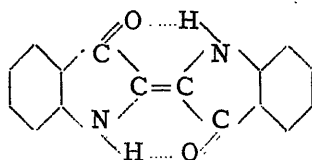
Isatin.

Diese Verbindung enthält zwar nicht zwei CO-Gruppen in direkter Bindung, dafür aber zweimal die chromophore Azomethingruppe —N=C.

Eine *negative* Farbänderung, wie sie *L. Kalb* beim Übergang von Indigo in Dehydroindigo annimmt, sollte als Zwischenstufe *Violett,* eine *positive* hingegen *Grün* oder *Gelb* ergeben. Tatsächlich werden die (gelben) Dehydroindigobisulfite bei starker Belichtung zunächst *grün,* dann erst (unter Rückbildung von Indigo) blau[3]. Es könnte demnach

---

[1] Ber. *41,* 2304 (1908). [2] Ber. *42,* 3642 (1909). [3] l. c. S. 3657.

auch die Farbe des Dehydroindigo eine Farbe höherer Ordnung sein. Da aber bei der Bildung des Dehydroindigo eine wirklich existierende Zwischenstufe nicht nachgewiesen worden ist, so wäre es möglich, daß die bei der Umwandlung der gelben Dehydroindigobisulfite in Indigo auftretende grüne Farbe einfach durch eine Mischung von Gelb und Blau bedingt wird. Es sei aber erwähnt, daß man auch bei der Umwandlung von Indigo in Dehydroindigo das Auftreten einer rein grünen Farbe beobachten kann[1]. Eine sichere Entscheidung in dieser Frage scheint derzeit aber nicht möglich zu sein und es sei nur noch darauf hingewiesen, daß *R. Scholl* Indigo als eine Komplexverbindung auffaßt[2]:

```
            O ..... H
           //        \
  /\     C            N     /\
 |  |/     \        /    \ |  |
 |  |        C == C        |  |
 |  |\     /        \    / |  |
  \/     N            C     \/
           \        //
            H ..... O
```

wodurch der auffallende Farbenunterschied, der zwischen diesem Farbstoff und seinem Oxydationsprodukt besteht, erklärt werden könnte.

Das Bestehen von Beziehungen zwischen den CO- und NH-Gruppen im Indigo sind auch schon früher von *M. Claasz*[3] angenommen worden; und zwar soll der Farbstoff die Konstitution eines innern Ammoniumsalzes besitzen. —

Schließlich sei doch noch besonders betont, daß Schlüsse auf Farben höherer Ordnung in den meisten Fällen derzeit noch sehr unsicher sind. Denn man hat bei jedem auffallenden Farbwechsel mit Konstitutionsänderungen zu rechnen, die nicht immer sicher zu bestimmen sind; es können auch

---

[1] Wenn man nämlich diese Reaktion in der Kälte vornimmt und die zunächst entstehende bräunlichgelbe Lösung abfiltriert und einige Zeit stehen läßt, so wird sie grün (unveröff. Beobachtung).

[2] Briefliche Mitteilung.

[3] Ber. *49,* S. 2079 (1916).

Mischfarben auftreten, und schließlich darf man nicht außer Acht lassen, daß die direkte Beurteilung von Farben durch das Auge trügerisch sein kann, so daß man auch nicht immer ohne weiteres zu beurteilen vermag, welche von zwei Farben die positivere bezw. negativere ist[1]. —

XV. Schlußwort.

Überblickt man das ganze Tatsachenmaterial, welches in der vorliegenden Schrift enthalten ist, so ergeben sich drei Schlußfolgerungen von größerer Bedeutung und allgemeinerem Interesse; es sind dies folgende:

1. Die Farbigkeit von Stoffen wird bedingt durch einen ungesättigten Zustand des Moleküls. Gesättigte Stoffe sind farblos, ungesättigte aber nicht immer farbig. Es kann auch geschehen, daß durch eine Verstärkung des ungesättigten Zustandes eine Verminderung der Farbigkeit eintritt.

Die Ursachen der Farbigkeit sind nicht etwa nur die Folge komplizierter Zusammensetzung, wie bei organischen Farbstoffen, da sie auch in verhältnismäßig einfach gebauten Verbindungen und sogar in Elementen, Metallen und Metalloiden in Erscheinung treten.

2. Das Auftreten von Farbe wird nicht so sehr von der Art der einen Stoff zusammensetzenden Elemente, als vielmehr von seinem molekularen Aufbau und den herrschenden Valenzverhältnissen bedingt.

Zu diesem Schluß gelangt man namentlich durch den Vergleich der bei den Farbstoffen auftretenden Farberscheinungen mit den Farbentwicklungen, die erst in neuerer und

---

[1] Ein Fall dieser Art ist kürzlich von *F. Kehrmann* und *M. Sandoz* bei Oxazinen gefunden worden; Ber. *50,* 1672 (1917).

neuester Zeit bei den Halochromieerscheinungen und bei der Salzbildung von Nitroverbindungen beobachtet worden sind.

3. Die Chinontheorie versagt in allen jenen Fällen, in welchen man sie zur Erklärung des Verhaltens von Farbstoffen angewendet hatte. Man kann aber zu einem besseren Verstehen dieses Verhaltens gelangen, wenn man annimmt, daß sich die starkfarbigen Formen der Farbstoffe in einem Zustand befinden, der zwischen dem benzoiden und chinoiden liegt.

Diese Hypothese führt zu dem Schlusse, das selbst sehr nahe verwandte Farbstoffe, ein und derselben Gruppe, nicht vollkommen gleich konstituiert sind. —

Die unter 1. angeführte Schlußfolgerung besitzt heute wohl allgemeine Geltung; dagegen sind 2. und 3. neu und daher noch nicht als zulässig anerkannt. —

Die Methoden, deren sich die theoretische Farbenchemie bedient, um die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zu ergründen, waren bis in die neueste Zeit fast nur rein chemische. Farben und Farbänderungen werden auch heute noch häufig nur durch einfache Betrachtung mit dem unbewaffneten Auge beurteilt. Man ist sich aber dessen bewußt geworden, daß dieses einfache Verfahren unvollkommen ist und zu Irrtümern führen kann. Von der Unvollkommenheit unseres Auges und dem stark individuellen Charakter der Farbempfindungen abgesehen, ist es nämlich durch eine solche einfache Betrachtung von Farben häufig nicht möglich, ihre Unterschiede vollkommen und richtig zu erkennen. Heute steht es außer Zweifel, daß hiezu am besten die spektroskopische Methode geeignet ist, welche demnach auch berufen erscheint, Konstitutionsfragen zu lösen, die bisher durch die üblichen chemischen Methoden nicht gelöst werden konnten. Tatsächlich wird auch schon in neuester Zeit bei wissenschaftlichen Farbstoffuntersuchungen das Hauptgewicht auf das Studium der Absorptionsspektra gelegt. Hiebei wird entweder so verfahren, daß man die Lage und Form der

Absorptionsstreifen durch eine einfache Betrachtung bestimmt, oder es wird das Absorptionsspektrum photographiert. Die letztere Methode ist natürlich die vollkommenste, da hiebei auch die dem Auge nicht sichtbaren Spektralgebiete der Untersuchung zugänglich gemacht werden können. Es ist aber doch zu weit gegangen, wenn man die meist übliche Betrachtung des sichtbaren Spektrums allein geringschätzig beurteilt. Diese Methode hat doch den großen Vorteil, rasch und leicht durchführbar zu sein und übersichtliche Resultate zu geben. Sie genügt auch wohl meist, wenn es sich z. B. um die vergleichende Untersuchung von Farbstoffen handelt, die zu ein und derselben Gruppe gehören; und sie war es, die es *Formánek* ermöglicht hatte, seine wertvolle Regel für die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe zu finden.

Die Behauptung, daß die Berücksichtigung des sichtbaren Spektrums in vielen Fällen vollkommen ausreichend ist, steht zwar im Widerspruch zu der Meinung hervorragender Fachgenossen; sie findet aber eine starke Stütze in einer sehr wichtigen Entdeckung, die in neuester Zeit gemacht worden ist. Wie nämlich *Kehrmann* und *M. Sandoz*[1] bei der Untersuchung von Derivaten der Oxazin- und Thiazinreihe gefunden haben, bleiben die Auslöschungen im Ultraviolett identisch, ob nun eine, zwei oder gar keine Aminogruppen im Moleküle enthalten sind; sie werden auch weder durch Alkylieren oder Phenylieren, noch durch solche Konstitutionsänderungen, die man durch para- oder orthochinoide Formulierung zum Ausdruck bringt, beeinflußt. Alle diese Änderungen, die gewissermaßen nur an der Oberfläche des Moleküls stattfinden, spiegeln sich nur im sichtbaren Teil des Spektrums ab. Erst wenn der Ringsauerstoff der Oxazine durch Schwefel (oder Schwefel durch Sauerstoff bei den Thiazinen) oder ein Benzolkern durch einen Naphtalinkern ersetzt wird, dann tritt auch eine Änderung der Ultraabsorption ein.

[1] Ber. *50,* 1682 (1917).

Hält man diese Erkenntnis zusammen mit der Tatsache, daß auch jene Gruppen, welche optisch am wirksamsten sind (wie NO_2, NH_2 und OH), für sich allein, auch bei mehrfachem Eintritt in das Molekül des Benzols, nicht imstande sind, die schon bei Benzol vorhandene Absorption bis in den sichtbaren Teil des Spektrums zu verschieben, dann wird man zu der Vermutung gedrängt, daß vielleicht die Ultraabsorption etwas ganz anderes bedeutet, als die Absorption im Sichtbaren; daß also die Absorptionen in diesen zwei Teilen des Spektrums nicht etwa bloß graduell verschieden wären. Eine scharfe Scheidung dürfte hiebei natürlich nicht angenommen werden. —

Aber auch die am meisten geübte einfache Beurteilung einer Farbe oder Farbänderung durch Betrachtung mit dem unbewaffneten Auge wird häufig nicht genügend gewürdigt. Es sei deshalb erwähnt, daß manche Farbänderungen in Lösungen, die vom unbewaffneten Auge leicht und stark empfunden werden, im Spektrum bei einfacher Betrachtung kaum oder gar nicht wahrgenommen werden[1]. —

Schließlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß die Betrachtung und das Studium der Farberscheinungen vom rein chemischen Standpunkte den Kern des Problems nicht berührt, da das Wesentliche, die Wechselwirkung zwischen den Lichtwellen und den chemischen Molekülen, hiebei gar nicht in Betracht gezogen wird[2].

[1] So werden z. B. die für Alizarin charakteristischen Absorptionsstreifen erst bei Gegenwart eines gewissen Alkaliüberschusses sichtbar, während das Auge die durch die geringste Menge von Alkali entstehende violette Färbung sofort erkennt (unveröffentlichte Beobachtung). S. a. *R. Meyer* u. *O. Fischer*, Ber. *46*, 85 (1913).

[2] Versuche zur Erklärung der Erscheinung der Lichtabsorption hat die Elektronentheorie gemacht. Sie nimmt an, daß beim Farbigwerden die im Moleküle vorhandenen Bindungen eine Störung erfahren, welche Schwingungen von Elektronen verursacht, und daß diese nach dem Prinzip der Resonanz zur Absorption von Lichtstrahlen führen. Näheres hierüber findet man in der Schrift von *H. Ley:* «Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution».

1758